

Family list

8 family members for:

JP11190916

Derived from 5 applications.

[Back to JP1119](#)

- 1 Image forming method**
Publication info: **DE69728951D D1** - 2004-06-09
- 2 Image forming method**
Publication info: **DE69728951T T2** - 2005-03-31
- 3 Image forming method**
Publication info: **EP0844536 A2** - 1998-05-27
EP0844536 A3 - 2000-10-04
EP0844536 B1 - 2004-05-06
- 4 METHOD FOR FORMING IMAGE**
Publication info: **JP3450678B2 B2** - 2003-09-29
JP11190916 A - 1999-07-13
- 5 Image forming method**
Publication info: **US5994019 A** - 1999-11-30

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-190916

(43)Date of publication of application : 13.07.1999

(51)Int.Cl.

G03G 9/10
 G03G 5/147
 G03G 9/08
 G03G 9/087
 G03G 9/107
 G03G 9/113
 G03G 15/02
 G03G 15/08

(21)Application number : 09-308534

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 11.11.1997

(72)Inventor : OKADO KENJI
 UKAI TOSHIYUKI
 FUJITA RYOICHI
 YOSHIZAKI KAZUKI

(30)Priority

Priority number : 08314323	Priority date : 26.11.1996	Priority country : JP
09155628	13.06.1997	
09290774	23.10.1997	JP
		JP

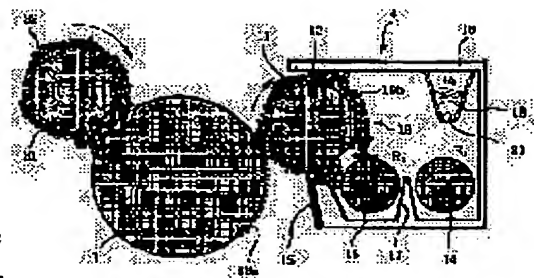
(54) METHOD FOR FORMING IMAGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the change of image density, and the lowering of line reproducibility from occurring even in the case of consecutively printing many sheets.

SOLUTION: In this method, image formation is performed in an electrifying process electrifying a latent image carrier 1, a latent image forming process forming an electrostatic latent image on the electrified carrier 1, and a developing process developing the electrostatic latent image with the toner of the two-component type developer and forming a toner image by using a developing device 4 provided with a developing container keeping the two-component type developer having toner 19a and magnetic carrier 19b and a developer carrier 11 carrying the two-component type developer kept in the developing container.

In this case, the surface layer of the latent image carrier has the volume resistivity value (A) of 108 to 1015 Ωcm ; a contact electrifying means impresses a voltage on an electrifying member 22 having the volume resistivity value (B) of 104 to 109 Ωcm , and electrifies the latent image carrier; the toner has fine particles having the volume resistivity value (C) of 107 to 1011 Ωcm as an outer additive; the magnetic carrier has the volume resistivity value (D1) of 109 to 1015 Ωcm ; and the respective volume resistivity values satisfy $B < C < A < D1$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	28.11.2000
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3450678
[Date of registration]	11.07.2003
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-190916

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月13日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 3 G 9/10
5/147
9/08
9/087
9/107

G 0 3 G 9/10
5/147
15/02
15/08

1 0 1
5 0 7 X
5 0 7 B

審査請求 未請求 請求項の数36 O L (全 43 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-308534

(22) 出願日 平成9年(1997)11月11日

(31) 優先権主張番号 特願平8-314323

(32) 優先日 平8(1996)11月26日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平9-155628

(32) 優先日 平9(1997)6月13日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平9-290774

(32) 優先日 平9(1997)10月23日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 岡戸 謙次

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 鵜飼 俊幸

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 藤田 亮一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

最終頁に続く

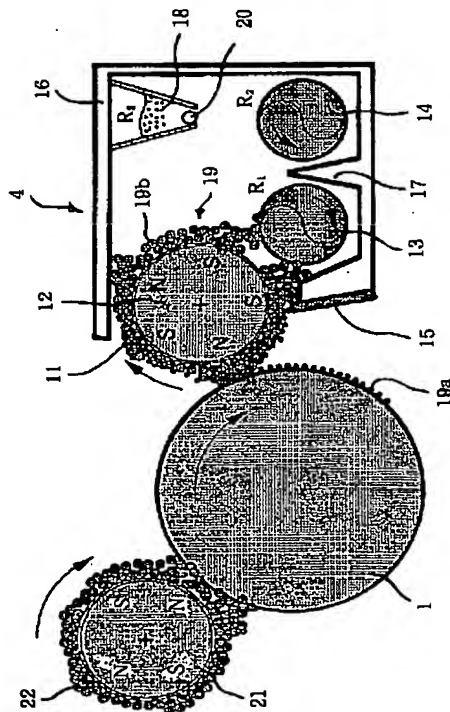
(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 多数枚の連続プリントを行っても、画像濃度の変化、および、ライン再現性の低下の生じない画像形成方法を提供する。

【解決手段】 潜像担持体1に帯電する帯電工程；帯電された潜像担持体に静電潜像を形成する潜像形成工程；トナー19a及び磁性キャリア19bを有する二成分系現像剤を保有する現像容器及びそれに保有されている二成分系現像剤を担持し、現像剤担持体11を有する現像装置4を用いて、静電潜像を二成分系現像剤のトナーで現像しトナー画像を形成する現像工程；を有する画像形成方法において、潜像担持体の表面層は、体積抵抗値

(A) が $10^8 \sim 10^{15} \Omega \text{cm}$ であり、接触帯電手段は、体積抵抗値 (B) が $10^4 \sim 10^9 \Omega \text{cm}$ の帯電部材22に電圧を印加して、潜像担持体を帯電する手段であり、トナーは、外添剤として体積抵抗値 (C) が $10^7 \sim 10^{11} \Omega \text{cm}$ である微粒子を有しており、磁性キャリアは、体積抵抗値 (D₁) が $10^9 \sim 10^{15} \Omega \text{cm}$ であり、各体積抵抗値は、 $B < C < A < D_1$ を満足することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 静電潜像を担持するための潜像担持体に接触帯電手段を接触させて該潜像担持体を帯電する帯電工程、
帯電された該潜像担持体に静電潜像を形成する潜像形成工程、

トナー粒子を有するトナー及び磁性キャリアを有する二成分系現像剤を保有する現像容器及び該現像容器に保有されている該二成分系現像剤を担持し、現像領域に搬送するための現像剤担持体を有する現像装置を用いて、現像領域で該潜像担持体に担持されている該静電潜像を該二成分系現像剤のトナーで現像しトナー画像を形成する現像工程を有する画像形成方法において、

該潜像担持体の表面層は、体積抵抗値 (A) が $10^8 \sim 10^{15} \Omega \text{cm}$ であり、

該接触帯電手段は、体積抵抗値 (B) が $10^4 \sim 10^9 \Omega \text{cm}$ の帯電部材に電圧を印加して、潜像担持体を帯電する手段であり、

該トナーは、外添剤として体積抵抗値 (C) が $10^7 \sim 10^{11} \Omega \text{cm}$ である微粒子を有しており、

該磁性キャリアは、体積抵抗値 (D₁) が $10^9 \sim 10^{15} \Omega \text{cm}$ であり、

該潜像担持体の表面層の体積抵抗値 (A)、該接触帯電手段の体積抵抗値 (B)、該トナーの外添剤の体積抵抗値 (C) 及び該磁性キャリアの体積抵抗値 (D₁) は、下記関係

$$B < C < A < D_1$$

を満足することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 2】 該外添剤として有している該微粒子は、分散粒径が $0.03 \sim 0.4 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 3】 該潜像担持体の表面層の体積抵抗値は、 $10^{10} \sim 10^{13} \Omega \text{cm}$ であり、該帯電部材の体積抵抗値は、 $10^7 \sim 10^9$ 未満 Ωcm であり、該外添剤が有する微粒子の体積抵抗値は、 $10^9 \sim 10^{10}$ 未満 Ωcm であり、該磁性キャリアの体積抵抗値は、 10^{13} 超 $\sim 10^{15} \Omega \text{cm}$ であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 4】 該画像形成方法は、該現像工程後に該トナー画像を転写材に転写する転写工程をさらに有しており、該潜像担持体の進行方向において、順に (I) 帯電工程における該潜像担持体の帯電部、(I I) 現像工程における該静電潜像の現像部、(I I I) 転写工程における該トナー画像の転写部が位置しており、該転写工程後の該潜像担持体表面に残留する該トナーを該潜像担持体表面に接触して除去するためのクリーニング手段が該転写部と該帯電部との間及び該帯電部と該現像部との間にはいずれもなく、該転写工程後の該潜像担持体表面に残留する該トナーの除去は、該現像工程において該現像装置が兼ねて行うことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のい

ずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 5】 前記外添剤が、少なくともアナターゼ型酸化チタンであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 6】 前記外添剤が、カップリング剤および／またはオイルで表面処理されたアナターゼ型酸化チタンであることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 7】 前記外添剤が、シランカップリング剤および／またはシリコンオイルで表面処理されたアナターゼ型酸化チタンであることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 8】 前記外添剤が、疎水化度 $20 \sim 80\%$ になるよう表面処理されていることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 9】 前記帯電部材が、導電性繊維あるいは導電性磁性粒子を有することを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 10】 前記接触帯電手段が、導電性磁性粒子を磁気拘束した磁気ブラシ帯電器であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 11】 前記導電性磁性粒子の重量平均粒径が、 $5 \sim 45 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 9 又は 10 に記載の画像形成方法。

【請求項 12】 前記導電性磁性粒子の重量平均粒径が、前記磁性キャリアの重量平均粒径よりも小さいことを特徴とする請求項 9 乃至 11 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 13】 前記磁性キャリアは、下記式 (I)

$$(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x (\text{A})_y (\text{B})_z \quad \text{式 (I)}$$

〔式中、A は MgO 、 Ag_2O 又はそれらの混合物を示し、B は Li_2O 、 MnO 、 CaO 、 SrO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 又はそれらの混合物を示し、x、y 及び z は重量比を示し、かつ下記条件

$$0.2 \leq x \leq 0.95, \quad 0.005 \leq y \leq 0.3, \quad 0 < z \leq 0.795, \quad x + y + z \leq 1$$

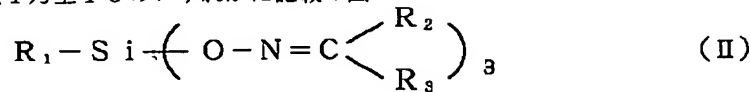
を満足する。〕で示される磁性フェライト成分で形成されているフェライト粒子を有することを特徴とする請求項 9 乃至 12 のいずれかに記載の画像形成方法。


【請求項 14】 前記磁性キャリアは、 Fe_2O_3 、 FeO 、 Fe_3O_4 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 SrO 、 MgO 、 MnO を単独またはそれらの混合物あるいはフェライト化合物を結着樹脂中に分散させた重合法によって製造される球状キャリア粒子を有することを特徴とする請求項 1 乃至 13 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 15】 前記キャリアが、架橋性シリコン樹脂および／またはフッ素原子含有樹脂で被覆されていることを特徴とする請求項 1 乃至 14 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 16】 上記潜像保持体の表面層は、体積抵抗

値が $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{14} \Omega \text{cm}$ であり、上記磁性キャリアは、インピーダンスが $9 \times 10^7 \sim 9 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$ であり、且つ50%粒径が $20 \sim 50 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1乃至15のいずれかに記載の画



(式中、 R_1 は CH_3 、 C_2H_5 及びからなるグループから選択される置換基を示し、 R_2 及び R_3 は CH_3 、 C_2H_5 及びそれらの誘導体からなるグループから選択される置換基を示す。)

で示される硬化剤を含有する架橋性シリコーン樹脂を含む被覆材で被覆されていることを特徴とする請求項16に記載の画像形成方法。

【請求項18】 該潜像担持体の表面の移動方向に対して、該現像剤担持体の表面の移動方向は、カウンター方向であることを特徴とする請求項1乃至17のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項19】 該潜像担持体は、円筒形状であり、直径 d_1 を有しており、該現像剤担持体は、円筒形状であり、直径 d_2 を有しており、該直径 d_1 と該直径 d_2 との比(d_1/d_2)は、1.0～3.0であることを特徴とする請求項1乃至18のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項20】 該直径 d_1 と該直径 d_2 との比(d_1/d_2)が1.0～2.2であることを特徴とする請求項1乃至19のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項21】 該現像装置での現像時に、非連続の交番電圧を有する現像バイアスを該現像剤担持体に印加して現像を行うことを特徴とする請求項1乃至20のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項22】 該トナー粒子が、重合法によって製造されたトナー粒子であることを特徴とする請求項1乃至21のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項23】 該トナー粒子は、SF-1が100～150、SF-2が100～140の形状係数を有していることを特徴とする請求項1乃至22のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項24】 静電潜像を担持するための潜像担持体に接触帯電手段を接触させて該潜像担持体を帯電する帯電工程、帯電された該潜像担持体に静電潜像を形成する潜像形成工程、

トナー粒子を有する一成分系現像剤を保有する現像容器及び該現像容器に保有されている該一成分系現像剤を担持し、現像領域に搬送するための現像剤担持体を有する現像装置を用いて、現像領域で該潜像担持体に担持されている該静電潜像を該潜像担持体の表面に少なくとも該現像剤担持体に担持されている一成分系現像剤の現像剤

像形成方法。

【請求項17】 上記磁性キャリアは、下記式(II)【化1】

層を接触させて現像し現像剤画像を形成する現像工程を有する画像形成方法において、

該潜像担持体の表面層は、体積抵抗値(A)が $10^8 \sim 10^{15} \Omega \text{cm}$ であり、

該接触帯電手段は、体積抵抗値(B)が $10^4 \sim 10^9 \Omega \text{cm}$ の帯電部材に電圧を印加して、潜像担持体を帯電する手段であり、

該一成分系現像剤は、外添剤として体積抵抗値(C)が $10^7 \sim 10^{11} \Omega \text{cm}$ である微粒子を有しており、

該現像剤担持体の表面層は、体積抵抗値(D₂)が $10^9 \sim 10^{15} \Omega \text{cm}$ であり、

該潜像担持体の表面層の体積抵抗値(A)、該接触帯電手段の体積抵抗値(B)、該一成分系現像剤の外添剤の体積抵抗値(C)及び該現像剤担持体の表面層の体積抵抗値(D₂)は、下記関係

$$B < C < A < D_2$$

を満足することを特徴とする画像形成方法。

【請求項25】 該外添剤として有している該微粒子は、分散粒径が $0.03 \sim 0.4 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項24に記載の画像形成方法。

【請求項26】 該潜像担持体の表面層の体積抵抗値は、 $10^{10} \sim 10^{13} \Omega \text{cm}$ であり、該帯電部材の体積抵抗値は、 $10^7 \sim 10^9$ 未満 Ωcm であり、該外添剤が有する微粒子の体積抵抗値は、 $10^9 \sim 10^{10}$ 未満 Ωcm であり、該現像剤担持体の表面層の体積抵抗値は、 10^{13} 超 $\sim 10^{15} \Omega \text{cm}$ であることを特徴とする請求項24又は25に記載の画像形成方法。

【請求項27】 該画像形成方法は、該現像工程後に該現像剤画像を転写材に転写する転写工程をさらに有しており、該潜像担持体の進行方向において、順に(I)帯電工程における該潜像担持体の帯電部、(II)現像工程における静電潜像の現像部、(III)転写工程における現像剤画像の転写部が位置しており、該転写工程後の該潜像担持体表面に残留する該一成分系現像剤を該潜像担持体表面に接触して除去するためのクリーニング手段が該転写部と該帯電部との間及び該帯電部と該現像部との間にはいずれもなく、該転写工程後の該潜像担持体表面に残留する該一成分系現像剤の除去は、該現像工程

において該現像装置が兼ねて行うことを特徴とする請求項 24 乃至 26 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 28】 前記外添剤が、少なくともアナターゼ型酸化チタンであることを特徴とする請求項 24 乃至 27 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 29】 前記外添剤が、カップリング剤および／またはオイルで表面処理されたアナターゼ型酸化チタンであることを特徴とする請求項 24 乃至 28 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 30】 前記外添剤が、シランカップリング剤および／またはシリコンオイルで表面処理されたアナターゼ型酸化チタンであることを特徴とする請求項 24 乃至 29 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 31】 前記外添剤が、疎水化度 20～80% になるよう表面処理されていることを特徴とする請求項 24 乃至 30 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 32】 前記帯電部材が、導電性繊維あるいは磁性粒子からなることを特徴とする請求項 24 乃至 31 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 33】 前記接触帯電手段が、導電性磁性粒子を磁気拘束した磁気ブラシ帯電器であることを特徴とする請求項 24 乃至 32 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 34】 前記導電性磁性粒子の重量平均粒径が、5～45 μm であることを特徴とする請求項 32 又は 33 に記載の画像形成方法。

【請求項 35】 前記トナー粒子が、重合法によって製造されたトナー粒子であることを特徴とする請求項 24 乃至 34 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 36】 該トナー粒子は、SF-1 が 100～150、SF-2 が 100～140 の形状係数を有していることを特徴とする請求項 24 乃至 35 のいずれかに記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法あるいは静電印刷法などにおいて、電気的潜像の形成及び現像を行う画像形成方法に関し、とりわけ、接触帯電手段によって帯電後、静電潜像を形成し、該静電潜像を現像する画像形成方法において、長期にわたって注入帯電性及び現像性の安定した画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、帯電手段及び画像露光手段により感光体上に静電的潜像を形成し、ついで該潜像をトナーで現像を行って可視像

(トナー画像)とし、紙などの転写材にトナー画像を転写した後、熱及び／又は圧力により転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。この際、転写材上に転写されずに感光体上に残ったトナーはクリーニン

グ工程により感光体上より除去される。

【0003】近年、電子写真感光体の光導電性物質として種々の有機光導電物質が開発され、特に電荷発生層と電荷輸送層を積層した機能分離型のものが実用化され、複写機やプリンターやファクシミリなどに搭載されている。このような電子写真装置での帯電手段としては、コロナ放電を利用した手段が用いられていたが、多量のオゾンが発生することからフィルタを具備する必要性があり、装置の大型化またはランニングコストのアップの問題点があった。

【0004】このような問題点を解決するための技術として、ローラまたはブレードなどの帯電部材を感光体表面に当接させることにより、その接触部分近傍に狭い空間を形成し所謂パッシェンの法則で解釈できるような放電を形成することによりオゾン発生を極力抑えた帯電方法が開発されている。この中でも特に帯電部材として帯電ローラを用いたローラ帯電方式が、帯電の安定性という点から好ましく用いられている。

【0005】この帯電は帯電部材から被帯電体への放電によって行われるため、ある閾値電圧以上の電圧を印加することにより帯電が開始される。例えば感光層の厚さが約 25 μm の有機光導電性物質を含有する感光体に対して帯電ローラを当接させた場合には、約 640V 以上の電圧を印加すれば感光体の表面電位が上昇し始め、それ以降は印加電圧に対して傾き 1 で線形に感光体表面電位が増加する。以後この閾値電圧を帯電開始電圧 V_{th} と定義する。つまり、感光体表面電位 V_d を得るためには帯電ローラには $V_d + V_{th}$ という必要とされる以上の DC 電圧が必要となる。さらに、環境変動などによって帯電ローラの抵抗値が変動するため、感光体の電位を所望の値にすることが難しかった。

【0006】このため、異なる帯電の均一化を図るために特開昭 63-149669 号公報に開示されるように、所望の V_d に相当する DC 電圧に $2 \times V_{th}$ 以上のピーク間電圧を持つ AC 電圧を重ねた電圧を接触帯電ローラに印加する DC+AC 帯電方式が用いられる。これは、AC による電位のならし効果を目的としたものであり、被帯電体の電位は AC 電圧のピークの中央である V_d に収束し、環境変動の如き外乱には影響されにくい。

【0007】しかしながら、このような帯電方法においても、その本質的な帯電機構は、帯電部材から感光体への放電現象を用いているため、先に述べたように帯電に必要なとされる電圧は感光体表面電位以上の値が必要とされる。さらに、AC 電圧の電界に起因する帯電部材と感光体の振動及び騒音（以下 AC 帯電音と称す）の発生、及び、放電による感光体表面の劣化などが顕著になり、新たな問題点となっていた。

【0008】特開昭 61-57958 号公報に開示されるように、導電性保護膜を有する感光体を、導電性微粒

10

20

30

40

50

子を用いて帯電する帯電方法が知られている。この公報には、感光体として $10^7 \sim 10^{13} \Omega \text{cm}$ の抵抗を有する半導電性保護膜を有する感光体を用い、この感光体を $10^{10} \Omega \text{cm}$ 以下の抵抗を有する導電性微粒子を用いて帯電することにより、感光層中に電荷が注入することなく、感光体をムラなく均一に帯電することができ、良好な画像再現を行うことができる旨記載されている。この方法によれば、AC帯電における問題であった振動、騒音は防止できるが、帯電効率は充分ではなく、加えて、転写残トナーを帯電部材である導電性微粒子がかき取る

ことなどによって帯電部材にトナーが付着し、その結果多数枚耐久によって帯電特性の変化が起こる。

【0009】より帯電効率の良い帯電方法としては、感光体へ電荷を直接注入する所謂注入帯電が知られている。

【0010】この帯電ローラ、帯電繊維ブラシ、帯電磁気ブラシなどの接触帯電部材に電圧を印加し、感光体表面にあるトラップ準位に電荷を注入する注入帯電を行う方法は、Japan Hardcopy 92年論文集P 287の「導電性ローラを用いた接触帯電特性」などに記載があるが、これらの方法は、暗所絶縁性の感光体に対して、電圧を印加した低抵抗の帯電部材で注入帯電を行う方法であり、帯電部材の抵抗値が十分に低く、更に帯電部材に導電性を持たせる材質（導電フィラーなど）が表面に十分に露出していることが条件になっていた。このため、前記の文献においても帯電部材としてはアルミ箔や、高温環境下で十分抵抗値が下がったイオン導電性の帯電部材が好ましいとされている。本発明者らの検討によれば感光体に対して十分な電荷注入が可能な帯電部材の抵抗値は $1 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ 以下であり、これ以上では印加電圧と帯電の間に差が生じ始め帯電電位の収束性に問題が生じることがわかっている。

【0011】しかしながら、このような抵抗値の低い帯電部材を実際に使用すると感光体表面に生じたキズ、ピンホールに対して帯電部材から過大なリーク電流が流れ込み、周辺の帯電不良や、ピンホールの拡大、帯電部材の通電破壊が生じ易い。

【0012】これを防止するためには帯電部材の抵抗値を $1 \times 10^4 \Omega$ 程度以上にすることが必要だが、この抵抗値の帯電部材では先に述べたように感光体への電荷注入性が低下し、帯電が十分に行われないという矛盾が生じてしまう。

【0013】そこで、接触方式の帯電装置もしくは該帯電装置を用いた画像形成方法について上記のような問題を解消する、即ち、低抵抗の帯電部材では防止することのできなかった感光体上のピンホールリークという背反した特性を両立させることが望まれていた。

【0014】上述のように、感光体に接触させた帯電部材を用いて帯電を行なう帯電工程を有する画像形成方法においては、帯電部材の汚れ（スペント）による帯電不

良により画像欠陥を生じ易く、耐久性に問題が生じる傾向にあり、感光体への電荷注入による帯電においても、帯電部材の汚れによる帯電不良の影響を防止することが多数枚プリントを可能にするため急務であった。

【0015】そこで、本発明者らが、電荷注入による帯電に用いられる感光体の如き潜像担持体の表面層および、接触帯電部材について、鋭意検討した結果、接触帯電部材の体積抵抗値（B）を $10^4 \sim 10^9 \Omega \text{cm}$ 、潜像担持体の表面層の体積抵抗値（A）を $10^8 \sim 10^{15} \Omega \text{cm}$ にしたとき、十分な帯電性が得られることから、好ましいことを見出した。

【0016】しかしながら、いわゆるトナー外添剤として使用されているシリカの如き体積抵抗値 $10^{14} \Omega \text{cm}$ 以上のものが、一旦接触帯電部材にとり込まれると、感光体への電荷の注入性が低下し、満足な画像が得られないことが判明した。この問題点は、特に転写部と帯電部との間に転写残トナーを除去するためのクリーニング手段を有さないクリーナーレスシステムの場合に顕著である。

【0017】さらに、上述のように潜像担持体の表面層が $1 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ 程度の体積抵抗値であると、現像領域で、鉄粉キャリア、或いは一般に知られている体積抵抗値が $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$ 程度の銅一亜鉛一フェライト及びニッケル一亜鉛一フェライトの如きフェライトキャリアを用いた二成分系現像剤の摺擦によって、潜像担持体に形成されている静電潜像が乱され、満足な画像が得られないことが判明した。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の如き問題点を解決した画像形成方法を提供することにある。

【0019】すなわち、本発明の目的は、多数枚の連続プリントを行っても、画像濃度の変化、および、ライン再現性の低下の生じない画像形成方法を提供することにある。

【0020】本発明の目的は、鮮明な画像特性を有し、かつ、ハーフトーンのガサツキのない画像形成方法を提供することにある。

【0021】本発明の目的は、環境によらず画像濃度が安定かつカブリのない耐久安定性にすぐれた画像形成方法を提供することにある。

【0022】本発明の目的は、鮮明な画像特性を有し、且つ、耐久安定性に優れた画像形成方法を提供することにある。

【0023】

【課題を解決するための手段】本発明は、静電潜像を担持するための潜像担持体に接触帯電手段を接触させて該潜像担持体を帯電する帯電工程、帯電された該潜像担持体に静電潜像を形成する潜像形成工程、トナー粒子を有するトナー及び磁性キャリアを有する二成分系現像剤を

保有する現像容器及び該現像容器に保有されている該二成分系現像剤を担持し、現像領域に搬送するための現像剤担持体を有する現像装置を用いて、現像領域で該潜像担持体に担持されている該静電潜像を該二成分系現像剤のトナーで現像しトナー画像を形成する現像工程を有する画像形成方法において、該潜像担持体の表面層は、体積抵抗値 (A) が $10^8 \sim 10^{15} \Omega \text{cm}$ であり、該接触帯電手段は、体積抵抗値 (B) が $10^4 \sim 10^9 \Omega \text{cm}$ の帯電部材に電圧を印加して、潜像担持体を帯電する手段であり、該トナーは、外添剤として体積抵抗値 (C) が $10^7 \sim 10^{11} \Omega \text{cm}$ である微粒子を有しており、該磁性キャリアは、体積抵抗値 (D₁) が $10^9 \sim 10^{15} \Omega \text{cm}$ であり、該潜像担持体の表面層の体積抵抗値 (A)、該接触帯電手段の体積抵抗値 (B)、該トナーの外添剤の体積抵抗値 (C) 及び該磁性キャリアの体積抵抗値 (D₁) は、下記関係

$$B < C < A < D_1$$

を満足することを特徴とする画像形成方法に関する。

【0024】また、本発明は、静電潜像を担持するための潜像担持体に接触帯電手段を接触させて該潜像担持体を帯電する帯電工程、帯電された該潜像担持体に静電潜像を形成する潜像形成工程、トナー粒子を有する一成分系現像剤を保有する現像容器及び該現像容器に保有されている該一成分系現像剤を担持し、現像領域に搬送するための現像剤担持体を有する現像装置を用いて、現像領域で該潜像担持体に担持されている該静電潜像を該潜像担持体の表面に少なくとも該現像剤担持体に担持されている一成分系現像剤の現像剤層を接触させて現像し現像剤画像を形成する現像工程を有する画像形成方法において、該潜像担持体の表面層は、体積抵抗値 (A) が $10^8 \sim 10^{15} \Omega \text{cm}$ であり、該接触帯電手段は、体積抵抗値 (B) が $10^4 \sim 10^9 \Omega \text{cm}$ の帯電部材に電圧を印加して、潜像担持体を帯電する手段であり、該一成分系現像剤は、外添剤として体積抵抗値 (C) が $10^7 \sim 10^{11} \Omega \text{cm}$ である微粒子を有しており、該現像剤担持体の表面層は、体積抵抗値 (D₂) が $10^9 \sim 10^{15} \Omega \text{cm}$ であり、該潜像担持体の表面層の体積抵抗値 (A)、該接触帯電手段の体積抵抗値 (B)、該一成分系現像剤の外添剤の体積抵抗値 (C) 及び該現像剤担持体の表面層の体積抵抗値 (D₂) は、下記関係

$$B < C < A < D_2$$

を満足することを特徴とする画像形成方法に関する。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明においては、体積抵抗値 (B) が $10^4 \sim 10^9 \Omega \text{cm}$ の帯電部材を、体積抵抗値 (A) が $10^8 \sim 10^{15} \Omega \text{cm}$ の表面層を有する潜像担持体に接触させ、この帯電部材に電圧を印加することによって、潜像担持体を帯電させる。そのために、潜像担持体の表面層は、注入帯電されやすいように、比較的低い抵抗値にコントロールされている。その場合、トナー

を構成する外添剤として、従来好ましく用いられているシリカ微粒子あるいは絶縁樹脂粒子の如き高抵抗微粒子を単独もしくは混合して使用すると、特にクリーナーレスシステムに適用した際、転写残留物としてドラム上に上述の高抵抗微粒子である $10^{13} \Omega \text{cm}$ を超える外添剤が残存し、この外添剤が帯電部材に取り込まれてしまい、結果として帯電部材の抵抗が高くなって潜像担持体への注入帯電性が低下してしまう。

【0026】帯電部材の抵抗を高めないために、例えば、特開平 5-150539 号公報に、帯電部材の帯電障害を防止する目的で、導電性粒子を添加することが提案されている。しかし、本発明の如き比較的低い体積抵抗値の表面層を有する潜像担持体を使用した場合、現像領域において潜像担持体上の潜像が乱されてしまい、結果として、画像のボケ、細線再現性の低下の如き画像劣化が生じてしまう。

【0027】そのため、本発明においては、トナーの外添剤として、体積抵抗値 (C) が $10^7 \sim 10^{11} \Omega \text{cm}$ であって、各々の体積抵抗値が $B < C < A$ を満足する外添剤を 1 種以上含有することが必要である。

【0028】体積抵抗値 B が体積抵抗値 A と同じか、又は体積抵抗値 A より大きいと、潜像担持体への帯電が、注入よりも放電が支配的になり、結果として潜像担持体の短寿命、あるいは表面への電気的低抵抗生成物の蓄積により、画像流れ、ボケの如き画像劣化が生じやすくなる。

【0029】体積抵抗値 C が体積抵抗値 B と同じか、又は体積抵抗値 B より小さいと、先述したように、潜像担持体に形成されている静電潜像が低抵抗外添剤により乱されてしまう。

【0030】本発明に用いられるトナーの外添剤が有する微粒子の体積抵抗値は、 $10^9 \sim 10^{15} \Omega \text{cm}$ 、好ましくは $10^9 \sim 10^{10}$ 未満 Ωcm であることが良い。

【0031】トナーの外添剤が有する微粒子の体積抵抗値が $10^9 \Omega \text{cm}$ 未満の場合には、特に高湿下へトナーを放置した際の帯電の低下が大きく、トナー飛散が生じやすくなる。トナーの外添剤が有する微粒子の体積抵抗値が $10^{15} \Omega \text{cm}$ を超える場合には、特に低湿下においてトナーがチャージアップしやすくなり、画像濃度低下が生じやすくなる。

【0032】本発明に用いられる外添剤としては、上記の体積抵抗値の条件を満足することに加えてトナー上の分散平均粒径が $0.03 \sim 0.4 \mu \text{m}$ の微粒子であることが好ましく、特に表面を疎水化处理したアナターゼ型酸化チタンが、トナーの流動性付与、帯電の安定性付与及び白色であるという点で好ましい。

【0033】この疎水化处理剤としては、例えばシランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤の如きカップリング剤及びシリコーンオイル、フッ素系オイル、各種変性オイルの如きオイルが

挙げられる。

【0034】上記の疎水化処理剤の中でも特にカップリング剤が、トナーの帯電の安定化、流動性付与の点で好ましい。

【0035】よって、本発明に用いる外添剤としては、特に好ましくは、カップリング剤を加水分解しながら表面処理を行ったアナターゼ型酸化チタン微粒子が、帯電の安定化、流動性の付与の点で極めて有効である。

【0036】上記の疎水化処理された微粒子（無機微粉体）は、好ましくは20乃至80%、より好ましくは40乃至80%の疎水化度を有することが良い。

【0037】微粒子の疎水化度が20%より小さいと、高湿下での長期放置による帯電量低下が大きく、ハード側での帯電促進の機構が必要となり、装置の複雑化となる。微粒子の疎水化度が80%を超えると、微粒子自身の帯電コントロールが難しくなり、結果として低湿下でトナーがチャージアップしやすくなる。

【0038】上記の疎水化処理された微粒子は、好ましくは0.03 μ m乃至0.4 μ m、より好ましくは0.04 μ m乃至0.3 μ mの分散平均粒径を有することが、トナーの流動性付与及び耐久時におけるトナー表面からの遊離防止の点で良い。

【0039】微粒子の分散平均粒径が0.03 μ m未満の場合には、帯電部材の表面から離れにくくなり、蓄積により潜像担持体への傷、融着等の弊害が生じやすくなる。

【0040】微粒子の分散平均粒径が0.4 μ mを超える場合には、トナーの流動性が充分に得られ難く、トナーの帯電が不均一になりやすく、結果としてトナー飛散やカブリが生じやすい。

【0041】上記の疎水化処理された微粒子は、400nmの光長における光透過率が40%以上の無機微粉体であることが好ましい。

【0042】すなわち、本発明に使用される無機微粉体は、一次粒子径が小さいものであっても、実際トナー中に含有させた場合、必ずしも一次粒子の状態で分散しているわけではなく、二次粒子で存在している場合もありうる。したがって、いくら一次粒子径が小さくても、二次粒子としての挙動する実効径が大きくなると、本発明の効果は低減してしまう。しかるに、可視領域の下限波長である400nmにおける光透過率が高いものほど、二次粒子径が小さく、流動性付与能、カラートナーの場合におけるOHPの投影像の鮮明さの点で良好な結果が期待できる。400nmを選択した理由は紫外と可視の境界領域であり、光波長の1/2以下の粒径のものは透過するといわれていることから、それ以上の波長の透過率は当然大きくなり、あまり意味のないものである。

【0043】本発明において、上記の微粒子は、トナー粒子100重量部に対し、好ましくは0.01乃至5重量部、より好ましくは0.03乃至2重量部外添されて

いることが、帯電のコントロールと流動性の向上の両立及び定着性を阻害しない点で良い。

【0044】本発明において、トナー粒子及び外添剤を有するトナー又は一成分系現像剤は、好ましくは1乃至9 μ m、より好ましくは2乃至8 μ mの重量平均粒径を有することが、高画質化と高耐久性の両立の点で良い。

【0045】トナー又は一成分系現像剤の重量平均粒径が1 μ m未満の場合には、キャリアとの混合性が低下し、トナー飛散、カブリの如き欠陥を生じ易い。トナー又は一成分系現像剤の重量平均粒径が9 μ mを超える場合には、微小ドット潜像の再現性の低下、あるいは転写時の飛び散りが生じ易く、高画質化の妨げとなる場合がある。

【0046】本発明に用いられる帯電部材としては、潜像担持体と接触する部分の体積抵抗値が上記の体積抵抗値の条件を満足するものであれば、例えば、導電性磁性粒子を用いた導電性磁性ブラシ、導電性繊維を用いた導電性繊維ブラシ、導電性ローラの如き、いかなる形態であっても構わない。しかしながら、クリーナーレスのシステムに適用するためには、導電性磁気ブラシあるいは導電性繊維ブラシが好ましく、さらに、環境によらず耐久を含めて帯電を安定化するためには、導電性磁気ブラシがより好ましい。

【0047】本発明に好ましく用いられる導電性磁気ブラシ帯電器としては、非磁性スリーブと、スリーブに内包したマグネットと、このマグネットの磁力によりスリーブ上に磁気拘束された導電性磁性粒子とを有するものである。

【0048】上記帯電用磁性粒子の重量平均粒径は5〜45 μ m、より好ましくは10〜45 μ m、さらに好ましくは20〜40 μ mが良い。

【0049】帯電用磁性粒子の重量平均粒径が5 μ mより小さい場合、帯電性は良好であるが、磁気拘束力が低下し、結果として導電性磁気ブラシ帯電器から離脱した帯電性磁性粒子が潜像担持体表面にも付着した状態で現像工程に行ってしまうことから、現像容器への帯電用磁性粒子の混入が生じ、現像時に静電潜像を乱す原因となることがある。帯電用磁性粒子の重量平均粒径が45 μ mより大きいと、帯電用磁性粒子によるブラシの穂が粗い状態となり、帯電ムラが生じやすく、画質劣化が起きやすくなる。

【0050】本発明に用いられる帯電部材の体積抵抗値は、 $10^7 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは $10^7 \sim 10^9$ 未満 $\Omega \cdot \text{cm}$ であることが良い。

【0051】帯電部材の体積抵抗値が $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の場合には、帯電部材たる磁性粒子が潜像担持体へ付着するのを防止するのが困難になる。帯電部材の体積抵抗値が $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ を超える場合には、特に低湿下において、潜像担持体への帯電付与能が低下して、帯電不良が生じやすくなる。

【0052】さらに、帯電用磁性粒子は、コア材表面に表面層を設けることがより好ましい。このような表面層としては、シランカップリング剤、チタンカップリング剤の如きカップリング剤、導電性樹脂あるいは導電性微粒子を含有する樹脂（好ましくはフッ素系樹脂、シリコン系樹脂）が挙げられる。

【0053】樹脂をコーティングしていない帯電用磁性粒子と樹脂をコーティングした帯電用磁性粒子との併用も可能である。その場合の混合比率は、帯電器中の全磁性粒子重量を基準にして50重量%以下が好ましい。50重量%を超えると上記のカップリング剤で処理した帯電用磁性粒子の効果が薄れるからである。

【0054】このことから、加熱減量は、0.5重量%であることが好ましく、更に好ましくは、0.2重量%以下である。

【0055】ここで加熱減量とは、熱天秤による分析において、窒素雰囲気中での、温度150℃から800℃までの重量減少分である。

【0056】さらに本発明の二成分系現像剤を構成する現像用キャリアとして従来好ましく用いられている鉄粉キャリア、或いは、銅-亜鉛-フェライト及びニッケル-亜鉛-フェライトの如きフェライトキャリアを使用すると、前述した通り潜像担持体上に形成されている静電潜像が乱されてしまう。そのため、現像用キャリアとしては、体積抵抗値 (D_1) が $10^9 \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ であって、かつ潜像担持体の表面層の体積抵抗値 (A) との関係において、 $A < D_1$ であることが必要である。 $A \geq D_1$ の場合には、潜像電位が、現像用キャリアとの摺擦によって、特に現像バイアス印加時に、現像バイアスの影響で電圧が印加注入され静電潜像が乱れてしまう。

【0057】本発明に用いられる現像用キャリアの体積抵抗値は、 $10^9 \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは 10^{13} 超 $\sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが良い。

【0058】現像用キャリアの体積抵抗値が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の場合には、抵抗が低いために、現像領域で現像バイアスが注入されて潜像が乱されてしまう。現像用キャリアの体積抵抗値が $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ を超える場合には、キャリア自身がチャージアップしてしまい、補給トナーの帯電付与能が低下しやすくなる。

【0059】従って、本発明に用いられる現像用キャリアとしては、キャリアコアの表面を樹脂で被覆した樹脂コートキャリアが好ましい。キャリアコアとしては、下記式 (I) で示されるフェライトキャリアコア、あるいは懸濁重合法によって製造されるマグネタイト含有重合樹脂キャリアコアが好ましい。

【0060】

$(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x (\text{A})_y (\text{B})_z$ 式 (I)

〔式中、AはMgO、Ag₂O又はそれらの混合物を示し、BはLi₂O、MnO、CaO、SrO、Al₂O₃、SiO₂又はそれらの混合物を示し、x、y及び

zは重量比を示し、かつ下記条件

$0.2 \leq x \leq 0.95$, $0.005 \leq y \leq 0.3$

$0 < z \leq 0.795$, $x + y + z \leq 1$

を満足する。]

【0061】重合樹脂キャリアコアとしては、Fe₃O₄の他に、金属酸化物として、Fe₂O₃、Al₂O₃、SiO₂、CaO、SrO、MgO、MnOまたはそれらの混合物を含有するのが好ましい。Fe₃O₄量wとしては、すべての酸化物基準で0.2~0.8（重量比）であることが好ましい。

【0062】フェライトキャリアコアにおいて、xが0.2未満の場合、および重合樹脂キャリアコアにおいてFe₃O₄の量wが0.2未満の場合には、磁気特性が低くなりキャリアの飛散や感光体表面の傷を生じさせやすくなる。xが0.95を超える場合、あるいはwが0.8を超える場合には、キャリアコアの抵抗が低くなりやすく、キャリアコア表面に多量の樹脂を被覆しなくてはならず、キャリア粒子の合一が生じやすくなる。

【0063】さらにフェライトキャリアコアにおいては、yが0.005未満の場合には適正な磁気特性が得られにくく、yが0.3を超える場合にはキャリア粒子表面の均質化と球状化が達成できなくなることがある。さらにzが0の場合すなわち (B) 成分が含まれない場合には、シャープな粒度分布のものが得にくく、キャリアの超微粉による感光体表面の傷あるいは焼成時の合一が激しくキャリア製造が難しくなる。zが0.795を超える場合には、磁気特性が低くなり、キャリアの飛散が悪化する。

【0064】さらに上記式 (I) におけるBは、LiO₂、MnO、CaO、SrO、Al₂O₃、SiO₂の中でも、高電圧印加時にも抵抗変化の小さい点でMnO、CaO、SiO₂及びAl₂O₃が好ましく、特に補給トナーとのなじみやすさの点でMnO及びCaOがより好ましい。

【0065】重合樹脂キャリアコアとしては、その製法上、形状が球状になりやすく、かつシャープな粒度分布が達成できるので、それ故、フェライトキャリアコアよりも小粒径化しても、キャリアの感光体への付着に対しては有利である。したがって重合樹脂キャリアコアの50%粒径は10~45μm、好ましくは15~40μmを有することが良い。

【0066】更に、本発明で使用する重合樹脂キャリアコアに含有される金属酸化物は、親油化処理されていることが金属酸化物微粒子の脱離を防止する上で好ましい。親油化処理された金属酸化物は、バインダー樹脂中に分散させコア粒子を形成する場合、均一でかつ高密度でバインダー樹脂中に取り込まれることが可能となる。特に、重合法でキャリアコア粒子を形成する場合は球形で表面が平滑な粒子を得る上で重要である。

【0067】親油化処理はシラン系カップリング剤、チ

タネート系カップリング剤、アルミニウムカップリング剤の如きカップリング剤や種々の界面活性剤を表面処理することが好ましい。

【0068】特にシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、あるいは界面活性剤群の中から選ばれる1種以上のもので表面処理することが好ましい。

【0069】シラン系カップリング剤としては、疎水性基、アミノ基あるいはエポキシ基を有するものを用いることができる。疎水性基をもつシラン系カップリング剤として例えば、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシ)シラン等を挙げることができる。アミノ基をもつシラン系カップリング剤としては、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルメトキシジエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。エポキシ基をもつシラン系カップリング剤としては、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)トリメトキシシランが挙げられる。

【0070】チタネート系カップリング剤としては、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロペルトルス(ジオクチルピロホスフェート)チタネートを挙げることができる。

【0071】界面活性剤としては、市販の界面活性剤を使用することができる。

【0072】本発明に用いられるキャリアにおいて、キャリアコアの表面を被覆する被覆樹脂としては、特定の架橋性シリコーン樹脂あるいはフッ素樹脂とアクリル樹脂との共重合体が好ましく使用でき、特に好ましくは、加水分解反応基を有し、加水分解反応により硬化が促進する架橋性シリコーン樹脂が良い。

【0073】これまでに、磁性キャリアコア粒子の接着性を向上せしめるために、変性シリコーン樹脂を用いることが提案されており、アルキッド変性、エポキシ変性、アクリル変性、ポリエステル変性、フェノール変性、メラミン変性、ウレタン変性の如き変性シリコーン樹脂を使用する例があるが、表面エネルギーの上昇のためトナーの固着が生じ易く、必ずしも現像剤の耐久性の点で満足のものではなかった。

【0074】低表面エネルギーを保ったまま接着性を高めるために、種々の添加剤を併用する方法が特開平2-33159号公報に提案されている。

【0075】これらの添加剤は、シリコーン樹脂或いはそれ自信との反応により接着剤に加え強靱性も付与する

ものである。しかしながら、特開平2-33159号公報に示されているものは、確かに、被覆樹脂としての耐性は向上したものの、キャリアコア表面に薄層で被覆層を形成しようとした場合必ずしもキャリアコアと被覆樹脂との接着性は満足のいくものではなく、さらなる改良が望まれている。

【0076】そこで、本発明者等が鋭意検討した結果、キャリアコア中に0.5~10mg/100ml、好ましくは0.5~2mg/100mlの25℃の水に対する溶解度を有する金属酸化物を含有する上記式(I)で示すフェライトキャリアコア表面に、加水分解可能な反応基を有するシリコーン樹脂、好ましくは後述する一般式(II)で示される硬化剤、さらに好ましくは、アミノシランカップリング剤及び/又はポリイソシアネート化合物を含有する架橋性シリコーン樹脂を被覆樹脂として用いた時に、フェライトキャリアコア中に含有する適度の水分とシリコーン樹脂中に残存する加水分解反応基とが適度に反応し、加水分解反応が促進することから、良好な接着性、帯電性を達成し、非常に高性能な長寿命の樹脂コートキャリアが得られることを見いだしたのである。

【0077】特開平2-33159号公報にも、後述する一般式(II)を含有することは記載されているが、本発明においては、水に対する特定の溶解度を有する金属酸化物をフェライトキャリアコア中に特定量含有させて、フェライトキャリアコア中に含有する水分と架橋性シリコーン樹脂と反応させて、加水分解反応を促進させることに特徴があり、その結果、キャリアコアと被覆樹脂層とのより強度の向上した樹脂コートキャリアが得られるものであり、前記先行技術とは異なるものである。

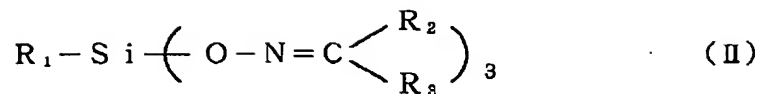
【0078】本発明に好適に用いられるフェライトキャリアコア粒子としては、溶解度0.62mg/100mlのMgO、溶解度1.74mg/100mlのAg₂Oを含有しており、好ましくは、フェライトキャリアコアの抵抗安定性の点で少なくともMgOを酸化物換算で0.5~30重量%含有することが、表面均質化、球状化が容易で適度な水分を含有するために好ましい。


【0079】重合法樹脂キャリアコアにおいては、キャリアコアの結着樹脂が、フェノール系樹脂を含有することにより、先述の加水分解反応基を有する架橋性シリコーン樹脂との親和性ならびに表面に存在する吸着水による加水分解反応の促進によって、良好な接着性、帯電性を達成し、非常に高性能な長寿命の樹脂コートキャリアが得られることを見出したのである。

【0080】本発明に使用される硬化剤としては、下記一般式(II)

【0081】

【化2】



(式中、 R_1 は CH_3 、 C_2H_5 及び  からなるグループから選択される置換基を示し、 R_2 及び R_3 は CH_3 、 C_2H_5 及びそれらの誘導体からなるグループから選択される置換基を示す。)

で示されるオキシムタイプの硬化剤が好適である。即ち、シリコン樹脂中に残存する加水分解反応基の適度なコントロール、保存安定性、コストの面でオキシムタイプのシランカップリング剤は非常に優れている。

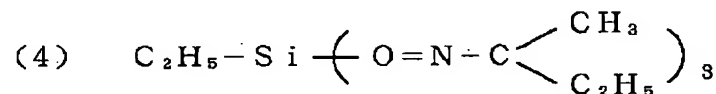
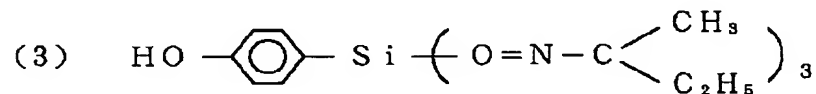
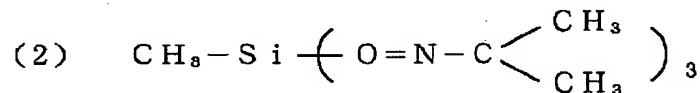
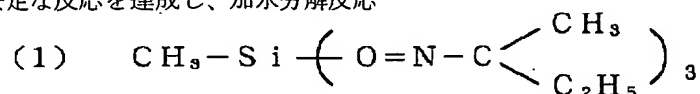
【0082】反応性の高いカップリング剤として酢酸タイプ(アセトキシシラン)、アセトンタイプ(プロペノキシシラン)が知られているが、前述のキャリアコアとシリコン樹脂との安定な反応を達成し、加水分解反応

基を適度に残存させる条件設定が非常に難しいため、生産安定性に劣ることがわかっており、本発明には好ましくない。

【0083】本発明に使用される硬化剤は、具体的には下記(1)～(4)に示されるものが挙げられる。

【0084】

【化3】



30

【0085】上記硬化剤の添加量は、シロキサン固形分100重量部に対して好ましくは0.1～10重量部、より好ましくは0.5～5重量部が良い。0.1重量部未満では、十分な架橋効果が得られず、10重量部を超える場合には、残渣が十分に除去できなかったり反応不十分の化合物が残存してしまい、帯電特性、強度が低下してしまう。本発明において、シロキサン固形分は、1

20℃における不揮発成分を示す。

【0086】本発明において、被覆樹脂として用いられる架橋性シリコン樹脂に含有することができるアミノシランカップリング剤としては、例えば下記(5)～

(14)に示すものが挙げられる。

【0087】

【化4】

40

- (5) $\text{C}_6\text{H}_5\text{---}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{---C}_3\text{H}_6\text{---Si---}(\text{OCH}_3)_3$
- (6) $\text{H}_5\text{C}_2\text{---}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{---C}_3\text{H}_6\text{---Si---}(\text{OCH}_3)_3$
- (7) $\text{H}_2\text{N---C}_3\text{H}_6\text{---Si---}(\text{OCH}_3)_3$
- (8) $\text{H}_2\text{N---C}_2\text{H}_4\text{---}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{---C}_3\text{H}_6\text{---Si---}(\text{OCH}_3)_3$
- (9) $\text{H}_9\text{C}_4\text{---}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{---C}_3\text{H}_6\text{---Si---}(\text{OCH}_3)_3$
- (10) $\text{H}_2\text{N---C}_2\text{H}_4\text{---NH---C}_3\text{H}_6\text{---}\underset{\text{CH}_3}{\text{Si---}}(\text{OCH}_3)_3$
- (11) $(\text{CH}_3)_2\text{---N---C}_3\text{H}_6\text{---Si---}(\text{OCH}_3)_3$
- (12) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{---N---C}_3\text{H}_6\text{---Si---}(\text{OCH}_3)_3$
- (13) $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{---N---C}_3\text{H}_6\text{---Si---}(\text{OCH}_3)_3$
- (14) $\text{H}_2\text{N---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---Si---}(\text{OCH}_3)_3$

【0088】これらは、1種又は2種以上使用することができる。この中で本発明に好適に使用されるのは、相溶性、反応性、安定性の点で、1個の水素原子を有する窒素原子を少なくとも一つ有する以下のカップリング剤

である。

【0089】

【化5】

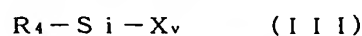
- (5) $\text{C}_6\text{H}_5\text{---}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{---C}_3\text{H}_6\text{---Si---}(\text{OCH}_3)_3$
- (6) $\text{H}_5\text{C}_2\text{---}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{---C}_3\text{H}_6\text{---Si---}(\text{OCH}_3)_3$
- (8) $\text{H}_2\text{N---C}_2\text{H}_4\text{---}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{---C}_3\text{H}_6\text{---Si---}(\text{OCH}_3)_3$
- (9) $\text{H}_9\text{C}_4\text{---}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{---C}_3\text{H}_6\text{---Si---}(\text{OCH}_3)_3$
- (10) $\text{H}_2\text{N---C}_2\text{H}_4\text{---NH---C}_3\text{H}_6\text{---}\underset{\text{CH}_3}{\text{Si---}}(\text{OCH}_3)_3$

【0090】上記カップリング剤の添加量は、シロキサン固形分100重量部に対して好ましくは0.1～8重量部、より好ましくは0.3～5重量部が良い。

【0091】カップリング剤の添加量が0.1重量部未満では十分な添加効果が得られず、帯電性の劣化、被覆強度の低下が生じ易くなる。カップリング剤の添加量が

8重量部を超えると十分な反応が行われず、逆に被覆強度の低下を生じてしまう。

【0092】本発明においては、カップリング剤としてさらに下記一般式(III)



(式中、R₄は、炭素数1～12のアルキル基、ビニル

基、メタクリル基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基及びそれらの誘導体からなるグループから選択される置換基を示し、Xはハロゲン又はアルコキシ基を示し、vは、1～3の整数を示す)で示されるカップリング剤を併用しても良い。

【0093】このようなカップリング剤としては、下記(15)～(18)で示されるものが挙げられる。

【0094】

(15) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$

(16) $\text{CH}_3-\text{Si}-(\text{OCH}_3)$

(17) $\text{CH}_3-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$

(18) $\text{C}_3\text{H}_7-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$

【0095】本発明においてシリコーン樹脂は、シロキサン結合を主鎖に有する樹脂であることが良い。

【0096】キャリアコア表面に被覆樹脂により樹脂被覆層を形成する方法としては、樹脂組成物を適当な溶媒に溶解し、得られる溶液中にキャリアコア粒子を浸漬し、しかる後に、脱溶媒、乾燥、高温焼付けする方法；キャリアコア粒子を流動化系中で浮遊させ、前記樹脂組成物の溶解した溶液を噴霧・塗付し、乾燥、高温焼付けする方法；及び単にキャリアコア粒子と樹脂組成物の粉体あるいは水系エマルジョンとを混合する方法；がいずれも使用できる。

【0097】本発明において好ましく用いられる方法は、ケトン類、アルコール類の如き極性溶媒を5重量%以上、好ましくは20重量%以上含む溶媒100重量部中に水を0.1～5重量部、好ましくは0.3～3重量部含有させた混合溶媒を使用する方法が、反応性シリコーンレジンを磁性キャリア芯材粒子に強固に付着させるために好ましい。水が0.1重量部未満では、反応性シリコーンレジンの加水分解反応が十分に行われず、磁性キャリア芯材粒子表面への薄層かつ均一な被覆が難しくなり、5重量部を超えると、反応制御が難しくなり、逆に被覆強度が低下してしまう。

【0098】さらに、本発明において用いる現像用キャリアは、50%粒径(メジアン径)が好ましくは20～50 μm 、より好ましくは20～45 μm であることが、ベタ画像の均一性及び微小ドットの再現性の点で良い。本発明において50%粒径とは、体積基準の中央累積値(50%)の粒径を言う。

【0099】現像用キャリアの50%粒径が50 μm より大きい場合には、ベタ画像の均一性及び微小ドットの再現性が低下する傾向にある。現像用キャリアの50%粒径が20 μm 未満であると、現像用キャリアが感光体へ付着し易くなり、感光体に傷等が発生し、画像劣化の原因となる。

【0100】さらに、本発明において、良好な現像特性の効果をより一層効果的にするためには、現像用キャリアの見掛け密度は好ましくは1.2～3.2 g/cm^2 、より好ましくは1.5～2.8 g/cm^2 であるこ

とが良い。

【0101】現像用キャリアの見掛け密度が上記範囲の下限値より小さいと、キャリア付着が発生し易くなる。現像用キャリアの見掛け密度が上記範囲の上限値より大きいと二成分系現像剤の循環が悪くなり、トナー飛散が発生し易くなるだけでなく、画質劣化も早まってしまう。

【0102】さらに、本発明で用いられる現像用キャリアは、飽和磁化が20～65 Am^2/kg 、トナーおよびキャリアを現像スリーブ上に良好に搬送担持するために、好ましくは20～45 Am^2/kg の磁性特性を有することが、現像用の磁性キャリアによって形成される磁性ブラシの穂における現像用キャリアの密度が高まることから、ベタ画像の均一性及び細線再現性の点で、より好ましい。

【0103】現像用キャリアの飽和磁化が20 Am^2/kg 未満の場合には、潜像担持体にキャリアが付着しやすくなる。現像用キャリアの飽和磁化が65 Am^2/kg を超える場合には、穂立ちが固く締った状態となり、階調性や中間調の再現が低下する。

【0104】上記の通り、現像用キャリアの50%粒径は、現像特性の点では20乃至50 μm であることが好ましいが、このような粒径の小さい現像用キャリアは、以下の理由で、本発明で用いられる体積抵抗値が低い表面層を有する潜像担持体を用いる画像形成方法においては、現像時に潜像担持体に形成されている静電潜像を乱し易い傾向にある。

【0105】すなわち、現像用キャリアの粒径が小さくなると、この現像用キャリアによって形成される磁気ブラシの穂が緻密になり、潜像担持体の表面に対する磁気ブラシとの接触点が増えることから、現像時に現像スリーブに印加する現像バイアスによる潜像担持体表面への電荷の注入現象が生じ易くなるからである。

【0106】さらに、現像用キャリアは、飽和磁化20～45 Am^2/kg の磁気特性を有することが、現像特性の点では好ましいが、このような磁気特性を有する現像用キャリアは、現像用キャリアによる磁気ブラシの穂における現像用キャリアの密度が高まり、潜像担持体の表面に対する磁気ブラシとの接触点が増えることから、上記と同様の理由により、現像時に潜像担持体に形成されている静電潜像を乱し易い傾向にある。

【0107】しかしながら、本発明においては、現像用の磁性キャリアの体積抵抗値(D_1)と潜像担持体の表面層の体積抵抗値(A)とが、前述の通り $A < D_1$ の条件を満たすことから、現像時の潜像担持体の表面に対する電荷の注入現象を抑制することが可能であり、上記の特定な50%粒径及び特定磁気特性を有するキャリアの使用を可能にしたものである。

【0108】本発明においては、現像用の磁性キャリアのインピーダンスは、好ましくは $9 \times 10^7 \sim 1 \times 10$

10

20

30

40

50

$10^9 \Omega \text{ cm}$ 、より好ましくは $1 \times 10^8 \sim 3 \times 10^9 \Omega \text{ cm}$ であることが、現像時の潜像担持体の表面層への電荷の注入現象をより抑制できることから良い。

【0109】上記現像用キャリアのインピーダンスが $9 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$ より小さいと、本発明に使用される感光体上の静電潜像が現像時に現像用キャリアとの摺擦によって乱されてしまい、減衰して画像劣化を生じてしまう。現像用キャリアのインピーダンスが $1 \times 10^{10} \Omega \text{ cm}$ を超えると、ベタ画像の均質性が得られなくなり、画質低下を生じてしまう。

【0110】キャリア表面のインピーダンスの均一性を高めるためには、フェライトキャリアとしては MgO を適量含有することが好ましく、重合法キャリアとしては Fe_2O_3 を適量含有していることが特に好ましい。

【0111】本発明において、キャリアとトナーとを混合して二成分系現像剤を調製する場合、その混合比率は二成分系現像剤中のトナー濃度として、1～15重量%、好ましくは3～12重量%、さらに好ましくは5～10重量%にすると通常良好な結果が得られる。

【0112】トナー濃度が1重量%未満では画像濃度が低くなる傾向にある。トナー濃度が15重量%を超えるとカブリや機内飛散を増加せしめ、二成分系現像剤の耐用寿命を短める。

【0113】本発明において、一成分系現像剤を用いて画像形成を行う場合は、上記キャリアの機能を、現像剤担持体に持たせる。

【0114】即ち、静電潜像の現像に、潜像担持体の表面に現像剤担持体に担持されている一成分系現像剤の現像剤層を接触させて現像する接触現像方式を用い、該現像剤担持体の表面層は、体積抵抗値 (D_2) が $10^9 \sim 10^{15} \Omega \text{ cm}$ であり、 $A < D_2$ を満足することが必要である。 $A \geq D_2$ の場合には、前述の現像用キャリアの摺擦と同じ理由で潜像に乱れを生じてしまう。

【0115】本発明に用いられる現像剤担持体の表面層の体積抵抗値は、 $10^9 \sim 10^{15} \Omega \text{ cm}$ 、好ましくは $10^{13} \sim 10^{15} \Omega \text{ cm}$ であることが良い。

【0116】現像剤担持体の表面層の体積抵抗値が $10^9 \Omega \text{ cm}$ 未満の場合には、抵抗が低いために、現像領域で現像バイアスが注入されて潜像が乱されてしまう。現像剤担持体の表面層の体積抵抗値が $10^{15} \Omega \text{ cm}$ を超える場合には、トナーの現像性が極端に悪化し、画像濃度ムラが生じやすくなる。

【0117】より詳細に説明する。図7は、本発明に用いられるトナーを使用して非磁性一成分現像を行う場合の現像装置の一例を示すが、必ずしもこれに限定されるものではない。171は潜像担持体であり、静電潜像形成は図示しない電子写真プロセス手段または静電記録手段により形成される。172は現像剤担持体であり、シリコンゴム、ウレタンゴム、スチレンブタジエンゴム、ポリアミド樹脂の如き弾性ゴムスリーブからなるの

が好適である。本発明においては、必要に応じて好適な体積抵抗値を有するために、有機樹脂を含有させても良いし、有機微粒子あるいは無機微粒子を分散させてもよい。

【0118】非磁性一成分トナーは、ホッパー173に貯蔵されており、供給ローラー174により現像剤担持体上へ供給される。なお、供給ローラー174は現像後の現像剤担持体上の非磁性一成分現像剤のはぎとりも行っている。現像剤担持体上に供給された非磁性一成分現像剤は、現像剤塗布ブレード175によって均一かつ薄層に塗布される。現像剤塗布ブレードと現像剤担持体との当接圧力は、スリーブ母線方向の線圧として3～250 g/cm、好ましくは10～120 g/cmが有効である。

【0119】当接圧力が3 g/cmより小さい場合、非磁性一成分現像剤の均一塗布が困難になり、非磁性一成分現像剤の帯電量分布がブロードになり、カブリや飛散の原因となる。当接圧力が250 g/cmを超えると、非磁性一成分現像剤に大きな圧力がかかるため、トナー同士が凝集したり、あるいは粉碎されてしまうため好ましくない。

【0120】当接圧力を3～250 g/cmに調整することで小粒径トナー特有の凝集をほぐすことが可能になり、また非磁性一成分現像剤の帯電量を瞬時に立ち上げることが可能になる。

【0121】現像剤塗布ブレードは、所望の極性に非磁性一成分現像剤を帯電するに適した摩擦帯電系列の材質のものをを用いることが好ましい。

【0122】本発明において、現像剤塗布ブレードの材質としては、シリコンゴム、ウレタンゴム、スチレンブタジエンゴムが好適である。さらに表面をポリアミド樹脂でコートしても良い。さらに、導電性ゴムを使用すれば、非磁性一成分現像剤が過剰に帯電するのを防ぐことができ好ましい。

【0123】本発明において特に好ましくは、クリーナーレスシステムを用い、転写後の残余の非磁性一成分現像剤を現像領域において、良好に回収、再利用するために、現像剤を潜像担持体に接触させながら、現像バイアスを印加することにより行うことが好ましい。その際現像バイアスは、直流電界だけでも良いし、必要に応じて交番電界を重ねてもよい。

【0124】本発明に用いられる二成分系現像剤は、上記のキャリアとトナーによって構成されるものであり、非磁性一成分現像剤は、トナーによって構成されるものである。

【0125】本発明に用いられるトナーの好ましい構成について説明する。

【0126】本発明に用いられるトナーは、トナー粒子及び上記の外添剤を有するものである。

【0127】本発明のトナーに使用するトナー用結着樹

脂としては、各種の樹脂が用いられる。

【0128】例えば、ポリスチレン、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーアクリル共重合体の如きスチレン系共重合体、ポリエチレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンービニルアルコール共重合体のようなエチレン系共重合体、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリルフタレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、マレイン酸系樹脂があげられる。いずれの樹脂もその製造方法は特に制約されるものではない。

【0129】本発明においてトナー粒子に含有される着色剤としては、例えばフタロシアニンブルー、インダスレンブルー、ピーコックブルー、パーマネントレッド、レーキレッド、ローダミンレーキ、ハンザイエロー、パーマネントイエロー、ベンジジンイエローの如き公知の染料を使用することができる。

【0130】着色剤の含有量としては、OHP用フィルムの透過性に対し敏感に反映するよう、トナー100重量部に対して好ましくは12重量部以下、より好ましくは2〜10重量部が良い。

【0131】本発明に用いるトナーには必要に応じてトナーの特性を損ねない範囲で添加剤を混合しても良いが、そのような添加剤としては、例えばテフロン、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデンの如き滑剤、あるいは定着助剤（例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンなど）、シリカ粒子、シリコーン樹脂粒子、アルミナ粒子、有機樹脂粒子の如き転写助剤があげられる。

【0132】本発明に用いるトナー粒子の製造にあたっては、熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機によって構成材料を良く混練した後、機械的な粉碎、分級によって得る方法；結着樹脂溶液中に着色剤の如きトナー原料を分散した後、噴霧乾燥することにより得る方法；及び結着樹脂を構成し得る重合性単量体に所定材料を混合した後、この懸濁液を重合させることによりトナー粒子を得る重合トナー製造方法；が適用できる。

【0133】その中でも、クリーナーシステムを用いた場合に要求される高い転写効率を達成できる粒径に近いトナー粒子を製造することができ、かつ着色剤を含有していないフリーシユルの生成が生じ難い点で、トナー粒子を重合トナー製造方法で製造することが好ましい。

【0134】本発明において、トナー粒子を直接重合法で製造する場合には、重合開始剤として例えば、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノー1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロ

ピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドの如き過氧化物系重合開始剤が用いられる。

【0135】重合開始剤の添加量は、目的とする重合度により変化するが一般的には単量体に対し0.5〜20重量%が好ましい。

【0136】重合開始剤の種類は、重合方法により若干異なるが、十時間半減期温度を参考に、単独又は混合して利用される。

【0137】重合度を制御するため公知の架橋剤、連鎖移動剤、重合禁止剤を更に添加し用いることも可能である。

【0138】本発明において、トナー粒子の製造方法として懸濁重合を利用する場合には、無機系酸化物又は有機系化合物を分散剤として水相に分散させて用いることができる。

【0139】無機系酸化物としては、例えばリン酸三カルシウム、ヒドロキシアパタイト、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ、磁性体、フェライトが挙げられる。

【0140】有機系化合物としては、例えば、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプンが挙げられる。

【0141】これら分散剤は、重合性単量体100重量部に対して0.2〜2.0重量部を使用することが好ましい。

【0142】これら分散剤は、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい均一な粒度を有する分散粒子を得るために、分散媒中にて高速攪拌下にて該無機化合物を生成させることも出来る。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することで懸濁重合方法に好ましい分散剤を得ることが出来る。

【0143】これら分散剤の微細化のため0.001〜0.1重量部の界面活性剤を併用しても良い。具体的には市販のノニオン型、アニオン型、又はカチオン型の界面活性剤が利用でき、例えばドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウムが好ましく用いられる。

【0144】トナー粒子の製造方法に直接重合法を利用する場合には、以下の如き製造方法によって具体的にトナー粒子を製造することが可能である。

【0145】重合性単量体に着色剤、荷電制御剤、重合開始剤、その他の添加剤を加え、ホモジナイザー又は超音波分散機の如き分散機によって均一に溶解又は分散せしめた単量体組成物を、分散安定剤を含有する水相中に通常の攪拌機又はホモミキサー、ホモジナイザーの如き分散機により分散せしめる。好ましくは単量体組成物からなる液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度及び攪拌時間の如き攪拌条件を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50～90℃の温度に設定して重合を行う。重合反応後半に昇温しても良く、更に、本発明の画像形成方法における耐久性向上の目的で、未反応の重合性単量体、副生成物を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄・ろ過により回収し、乾燥する。懸濁重合において、通常単量体系100重量部に対して水300～3000重量部を分散媒として使用するのが好ましい。

【0146】本発明において、クリーナーレスシステムを有する画像形成方法に適用するためのトナーとしては、トナー粒子の形状が球形に近いことが良く、具体的には、トナー粒子の形状係数は、SF-1が100～150、より好ましくは100～140、より好ましくは100～130の範囲内であり、SF-2が100～140、より好ましくは100～130、より好ましくは100～120の範囲内であることが良い。

【0147】トナー粒子の形状係数SF-1が150を超える場合またはSF-2が140を超える場合には、トナーの転写効率の低下、トナーの再転写率の増大、潜像担持体表面の摩耗量の増加が生じ易くなり好ましくない。

【0148】本発明に用いられるトナー粒子の形状係数を示すSF-1、SF-2は、日立製作所FE-SEM(S-800)を用い拡大倍率3000倍のトナー粒子像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介してニコレ社製画像解析装置(Luzex3)に導入し解析を行い下式より算出し得られた値をもって定義した。

【0149】

【数1】

$$SF-1 = \frac{(MXLNG)^2}{AREA} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

$$SF-2 = \frac{(PERI)^2}{AREA} \times \frac{1}{4\pi} \times 100$$

(AREA: トナー粒子の投影面積、MXLNG: 絶対最大長、PERI: 周長)

【0150】トナー粒子の形状係数SF-1は球形度合

を示し、100から大きくなるにつれ、球形から徐々に不定形となる。SF-2は凹凸度合を示し、100から大きくなるにつれ、トナー粒子表面の凹凸が顕著となる。

【0151】図5を用いて本発明に用いられる潜像担持体(感光体ドラム90)の好ましい態様の例を以下に説明する。

【0152】導電性基体91としては、円筒状シリンダー及びフィルムが用いられる。この導電性基体は、アルミニウムやステンレスの如き金属、アルミニウム合金や酸化インジウム-酸化錫合金の如き合金、これら金属や合金の被膜層を有するプラスチック、導電性粒子を含む侵させた紙やプラスチック、導電性ポリマーを有するプラスチックによって形成される。

【0153】これら導電性基体91上には、感光層92の接着性向上、塗工性改良、基体の保護、基体上に欠陥の被覆、基体91からの電荷注入性改良及び感光層92の電氣的破壊に対する保護などを目的として下引き層を設けても良い。

【0154】下引き層は、ポリビニルアルコール、ポリ-N-ビニルイミダゾール、ポリエチレンオキッド、エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリビニルブチラール、フェノール樹脂、カゼイン、ポリアミド、共重合ナイロン、ニカワ、ゼラチン、ポリウレタン及び酸化アルミニウムによって形成される。その膜厚は通常0.1～10μm、好ましくは0.1～3μm程度が良い。

【0155】電荷発生層は、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、インジゴ系顔料、ペリレン系顔料、多環キノン系顔料、スクワリウム色素、ピリウム塩類、チオピリウム塩類、トリフェニルメタン系色素及びセレンやアモルファスシリコンの如き無機物質の電荷発生物質を適当な電荷発生層用結着樹脂に分散し塗工することにより、あるいは蒸着することにより形成される。

【0156】電荷発生層用結着樹脂としては、広範囲な結着樹脂から選択でき、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、及び酢酸ビニル樹脂が挙げられる。

【0157】電荷発生層中に含有される結着樹脂の量は80重量%以下、好ましくは0～40重量%が良い。電荷発生層の膜厚は5μm以下、特には0.05～2μmが好ましい。

【0158】電荷輸送層は、電界の存在下で電荷発生層から電荷キャリアを受け取り、これを輸送する機能を有している。電荷輸送層は電荷輸送物質を必要に応じて電荷輸送層用結着樹脂と共に溶剤中に溶解し、塗工することによって形成され、その膜厚は一般的には5～40μmであることが良い。電荷輸送物質としては、主鎖また

は側鎖にビフェニレン、アントラセン、ピレン又はフェナントレンの構造を有する多環芳香族化合物；インドール、カルバゾール、オキサジアゾール及びピラゾリンの如き含窒素環式化合物；ヒドラゾン化合物；スチリル化合物；セレン、セレンーテルル、非晶質シリコン又は硫化カドニウムの無機化合物が挙げられる。

【0159】これら電荷輸送物質を分散させる電荷輸送層用結着樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂及びポリ-N-ビニルカルバゾールやポリビニルアントラセンの如き有機光導電性ポリマーが挙げられる。

【0160】本発明において用いられる感光体は、支持体より最も離れた層、即ち表面層92として電荷注入層93を有する。この電荷注入層93の体積抵抗値は、十分な帯電性が得られ、また、画像流れを起こしにくくするために、 $1 \times 10^8 \Omega \text{cm} \sim 1 \times 10^{15} \Omega \text{cm}$ 、好ましくは $1 \times 10^8 \Omega \text{cm} \sim 1 \times 10^{14} \Omega \text{cm}$ であることが良く、特に画像流れの点から、より好ましくは $1 \times 10^{10} \Omega \text{cm} \sim 1 \times 10^{15} \Omega \text{cm}$ 、さらに好ましくは $1 \times 10^{10} \Omega \text{cm} \sim 1 \times 10^{14} \Omega \text{cm}$ であることが良く、更に環境変動なども考慮すると、最も好ましくは $1 \times 10^{10} \Omega \text{cm} \sim 1 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$ であることが良い。 $1 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ 未満では高温環境で帯電電荷が表面方向に保持されないため画像流れを生じ易くなることがあり、 $1 \times 10^{15} \Omega \text{cm}$ を超えると帯電部材からの帯電電荷を十分注入、保持できず、帯電不良を生じる傾向にある。

【0161】このような機能層を感光体表面に設けることによって、帯電部材から注入された帯電電荷を保持する役割を果たし、更に光露光時にこの電荷を感光体支持に逃がす役割を果たし、残留電位を低減させる。

【0162】本発明においては、上記の特定の帯電部材と上記の特定の感光体とを組み合わせることで、帯電開始電圧 V_{th} が小さく、感光体帯電電位を帯電部材に印加する電圧のほとんど90%以上に収束させることが可能になった。

【0163】例えば、帯電部材に絶対値で100～2000Vの直流電圧を1000mm/分以下のプロセススピードで印加したとき、本発明の電荷注入層を有する電子写真感光体の帯電電位を印加電圧の80%以上、更には90%以上にすることができる。これに対し、従来の放電を利用した帯電によって得られる感光体の帯電電位は、印加電圧が700Vの直流電圧であれば、約30%に過ぎない200V程度であった。

【0164】この電荷注入層93は、金属蒸着膜の無機の層あるいは導電性微粒子を電荷注入層用結着樹脂中に分散させた導電性微粒子樹脂分散層によって構成され、蒸着膜は蒸着、導電性微粒子樹脂分散膜はディッピング塗工法、スプレー塗工法、ロール塗工法及びビーム塗工法の如き適当な塗工法にて塗工することによって形成さ

れる。さらに、絶縁性の結着樹脂に光透過性の高いイオン導電性を持つ樹脂を混合、もしくは共重合させて構成するもの、または中抵抗で光導電性のある樹脂単体で構成するものでもよい。

【0165】導電性微粒子分散膜の場合、導電性微粒子の添加量は電荷注入層用結着樹脂に対して2～190重量%であることが好ましい。

【0166】導電性微粒子の添加量が2重量%未満の場合には、所望の体積抵抗値を得にくくなる。導電性微粒子の添加量が190重量%を超える場合には膜強度が低下してしまい電荷注入層が削り取られ易くなり、感光体の寿命が短くなる傾向にある。

【0167】電荷注入層93の電荷注入層用結着樹脂としては、ポリエステル、ポリカーボネート、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、あるいはこれらの樹脂の硬化剤が単独あるいは2種以上組み合わせられて用いられる。更に、多量の導電性微粒子を分散させる場合には、反応性モノマーや反応性オリゴマーを用い、導電性微粒子を分散して、感光体表面に塗工した後、光や熱によって硬化させることが好ましい。

【0168】感光層92がアモルファスシリコンである場合は、電荷注入層93はSiCであることが好ましい。

【0169】電荷注入層93の電荷注入層用結着樹脂中に分散される導電性微粒子の例としては、金属や金属酸化物が挙げられる。好ましくは、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビスマス、酸化スズ被覆酸化チタン、スズ被膜酸化インジウム、アンチモン被膜酸化スズ及び酸化ジルコニウムの如き金属又は金属酸化物の超微粒子がある。これらは単独で用いても2種以上を混合して用いても良い。

【0170】一般的に電荷注入層93に粒子を分散させる場合、分散粒子による入射光の散乱を防ぐために入射光の波長よりも粒子の粒径の方が小さいことが必要であり、本発明における表面層に分散される導電性、絶縁性粒子の粒径としては0.5μm以下であることが好ましい。

【0171】本発明においては、電荷注入層93が滑材粒子を含有することが好ましい。その理由は、帯電時に感光体と帯電部材の摩擦が低減されるために帯電ニップが拡大し、帯電特性が向上するためである。特に滑材粒子として臨界表面張力の低いフッ素系樹脂、シリコン系樹脂またはポリオレフィン系樹脂を用いることが好ましい。更に好ましくは四フッ化エチレン樹脂(PTFE)が用いられる。この場合、滑材粒子の添加量は、結着樹脂に対して2～50重量%、好ましくは5～40重量%である。2重量%未満では、滑材粒子の量が十分ではないために、帯電特性の向上が十分ではなく、また50重量%を超えると、画像の分解能、感光体の感度が大きく低下してしまうからである。

【0172】本発明における電荷注入層93の膜厚は、好ましくは0.1~10 μ m、特に好ましくは1~7 μ mであることが良い。

【0173】膜厚が0.1 μ m未満であると、微小な傷に対する耐性がなくなり、結果として注入不良による画像欠陥を生じ易くなる。膜厚が10 μ mを超えると、注入電荷の拡散により画像が乱れやすくなってしまう。

【0174】本発明において、静電潜像担持体に用いられるフッ素原子含有樹脂微粒子はポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリジクロロジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、及びテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体から選ばれた1種または2種以上から構成されているものである。市販のフッ素原子含有樹脂微粒子をそのまま用いることが可能である。0.3万~500万の重量平均分子量のものが使用可能であり、重量平均粒10径が、好ましくは0.01~10 μ m、より好ましくは0.05~2.0 μ mであることが良い。

【0175】前記のフッ素原子含有樹脂微粒子、電荷発生材料、電荷輸送材料を、それぞれ成膜性を有する結着樹脂中に分散、含有させて、各保護層、感光層を形成する場合が多い。その様な結着樹脂としては、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアクリレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリイミド、フェノール樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、アル10キッド樹脂、ポリアミド-イミド、ナイロン、ポリサルフォン、ポリアリルエーテル、ポリアセタール、ブチラール樹脂が挙げられる。

【0176】静電潜像担持体の導電性支持体は、鉄、銅、金、銀、アルミニウム、亜鉛、チタン、鉛、ニッケル、スズ、アンチモン、インジウムの如き金属や合金、或いは前記金属の酸化物、カーボン、導電性ポリマーが使用可能である。形状は円筒形、円柱形の如きドラム形状と、ベルト形状、シート状のものがある。前記導電性材料は、そのまま成形加工される場合、塗料として用15いられる場合、蒸着される場合や、エッチング、プラズマ処理により加工される場合もある。

【0177】次に上記二成分系現像剤を用いた本発明の画像形成方法について説明する。

【0178】本発明の画像形成方法は、トナー及び現像用の磁性キャリアを有する二成分系現像剤を現像剤担持体上で循環搬送し、潜像担持体とそれに対向する現像剤担持体の現像領域で潜像担持体に保持されている潜像を該現像剤担持体上の二成分系現像剤のトナーで現像するものである。

【0179】現像用キャリアの磁気特性は現像スリーブに内蔵されたマグネットローラによって影響され、現像剤の現像特性及び搬送性に大きく影響を及ぼすものである。

【0180】本発明の画像形成方法においては、現像スリーブ（現像剤担持体）とこれに内蔵されたマグネットローラのうち、例えばマグネットローラを固定して現像スリーブを単体で回転し、二成分系現像剤を現像スリーブ上で循環搬送し、該二成分系現像剤にて静電潜像担持体表面に保持された静電潜像を現像するものである。

【0181】本発明の画像形成方法においては、①該マグネットローラが反発極を有する極構成とし、②現像領域における磁束密度が500~1200ガウスであり、③現像用キャリアの飽和磁化が20~65Am²/kgである場合には、画像の均一性や階調再現性にすぐれ好適である。

【0182】本発明の画像形成方法においては、現像領域で現像バイアスを印加して静電潜像を二成分系現像剤のトナーで現像することが好ましい。

【0183】特に好ましい現像バイアスについて以下に詳述する。

【0184】本発明の画像形成方法においては、潜像担持体と現像剤担持体の間の現像領域に現像電界を形成するため、現像剤担持体に図3に示すような非連続の交流成分を有する現像電圧を印加することにより、潜像担持体に保持されている潜像を現像剤担持体上の二成分系現像剤のトナーで現像することが好ましい。この現像電圧は、具体的には、現像領域で潜像担持体から現像剤担持体にトナーを向かわせる第1電圧と、現像剤担持体から潜像担持体にトナーを向かわせる第2電圧と、該第1電圧と該第2電圧の間の第3電圧とから構成される。

【0185】さらに、前述の潜像担持体から現像剤担持体にトナーを向かわせる第1電圧と現像剤担持体から潜像担持体にトナーを向かわせる第2電圧とを現像剤担持体に印加する合計時間、すなわち、交流成分の作用している時間（T₁）よりも、該第1電圧と該第2電圧との間の第3電圧を現像剤担持体に印加する時間、すなわち、交流成分の休止している時間（T₂）を長くすることが、現像工程での潜像担持体に対する注入現象をより抑制できること、及び潜像担持体上でトナーを再配列させ潜像に忠実に再現することができることから特に好ましい。

【0186】具体的には、現像領域で潜像担持体と現像剤担持体との間に、潜像担持体から現像剤担持体にトナーが向かう電界と現像剤担持体から潜像担持体にトナーが向かう電界を少なくとも1回形成した後に、潜像担持体の画像部ではトナーが現像剤担持体から潜像担持体に向かい、潜像担持体の非画像部では、トナーが潜像担持体から現像剤担持体に向かう電界を所定時間形成することにより、潜像担持体に保持されている潜像を現像剤担

持体に担持されている二成分系現像剤のトナーで現像するものであり、この潜像担持体から現像剤担持体にトナーが向かう電界と現像剤担持体から潜像担持体にトナーが向かう電界を形成する合計時間 (T_1) より潜像担持体の画像部ではトナーが現像剤担持体から潜像担持体に向かい、潜像担持体の非画像部では、トナーが潜像担持体から現像剤担持体に向かう電界を形成する時間

(T_2) の方を長くすることが好ましい。

【0187】前述の特定の現像電界、すなわち交番電界を形成して現像する現像方法で、定期的に交番を休止する現像電界を用いて現像を行なった場合に、潜像担持体に対する注入現象による静電潜像を乱すことが生じにくく、かつ現像用キャリア付着がより発生しづらいものである。この理由は、いまだ明確ではないが以下のように考えられる。

【0188】すなわち、従来の連続的な正弦波あるいは矩形波においては、高画像濃度を達成しようとして電界強度を強くすると、キャリア付着や現像時の注入現象が生じやすくなる。このキャリア付着の現象は、キャリアの粒径を小さくしたり、磁気力を小さくしたりした際に、より顕著である。また、注入現象は、本発明に用いられる潜像担持体の表面層の体積抵抗で顕著に現われる。

【0189】さらに、従来の連続的な正弦波あるいは矩形波においては、高画像濃度を達成しようとして電界強度を強くすると、トナーと現像用キャリアは一体となって潜像担持体と現像剤担持体の間を往復運動し、結果として潜像担持体に現像用キャリアが強く摺擦し、キャリア付着が発生する。この傾向は微粉キャリアが多い程顕著である。

【0190】しかるに、本発明の如き特定の交流電界を印加すると、1パルスではトナーあるいはキャリアが現像剤担持体と潜像担持体間を往復しきらない往復運動をするため、その後の潜像担持体の表面電位と現像バイアスの直流成分の電位差 V_{cont} が $V_{cont} < 0$ の場合には、 V_{cont} がキャリアを現像剤担持体から飛翔させるように働くが、現像用キャリアの磁気特性とマグネットローラの現像領域での磁束密度をコントロールすることによって、キャリア付着は防止でき、 $V_{cont} > 0$ の場合には、磁界の力および V_{cont} が現像用キャリアを現像剤担持体側に引きつけるように働き、キャリア付着は発生しない。

【0191】本発明の二成分系現像剤による画像形成方法を実施し得る画像形成装置を図1及び図8を用いて説明する。

【0192】図1 (又は図8) において、画像形成装置は、静電潜像担持体としての感光ドラム1 (又は101) を有し、現像装置4 (又は104) にて、現像容器16 (又は116) の内部は、隔壁17 (又は117) によって現像室 (第1室) R_1 (又は R_{101}) と攪拌室

(第2室) R_2 (又は R_{102}) とに区画され、攪拌室 R_2 (又は R_{102}) の上方には隔壁17 (又は117) を隔ててトナー貯蔵室 R_3 (又は R_{103}) が形成されている。現像室 R_1 (又は R_{101}) 及び攪拌室 R_2 (又は R_{102}) 内には現像剤19 (又は119) が収容されており、トナー貯蔵室 R_3 (又は R_{103}) 内には補給用トナー (非磁性トナー) 18 (又は118) が収容されている。なお、トナー貯蔵室 R_3 (又は R_{103}) には補給口20 (又は120) が設けられ、補給口20 (又は120) を経て消費されたトナーに見合った量の補給用トナー18 (又は118) が攪拌室 R_2 (又は R_{102}) 内に落下補給される。

【0193】現像室 R_1 (又は R_{101}) 内には搬送スクリュー13 (又は113) が設けられており、この搬送スクリュー13 (又は113) の回転駆動によって現像室 R_1 (又は R_{101}) 内の現像剤19 (又は119) は、現像スリーブ11 (又は111) の長手方向に向けて搬送される。同様に、貯蔵室 R_2 (又は R_{102}) 内には搬送スクリュー14 (又は114) が設けられ、搬送スクリュー14 (又は114) の回転によって、補給口20 (又は120) から攪拌室 R_2 (又は R_{102}) 内に落下したトナーを現像スリーブ11 (又は111) の長手方向に沿って搬送する。

【0194】現像剤19 (又は119) は、非磁性トナー19aと磁性キャリア19bとを有した二成分系現像剤である。

【0195】現像容器16 (又は116) の感光ドラム1 (又は101) に近接する部位には開口部が設けられ、該開口部から現像スリーブ11 (又は111) が外部に突出し、現像スリーブ11 (又は111) と感光ドラム1 (又は101) との間には間隙が設けられている。非磁性材にて形成される現像スリーブ11 (又は111) には、図示されないバイアスを印加するためのバイアス印加手段30 (又は130) が配置されている。

【0196】現像スリーブ11 (又は111) 内に固定された磁界発生手段としてのマグネットローラ、即ち磁石12 (又は112) は、上述したように、現像磁極Nとその下流に位置する磁極Sと、現像剤19 (又は119) を搬送するための磁極N、S、Sとを有する。磁石12 (又は112) は、現像磁極Sが感光ドラム1 (又は101) に対向するように現像スリーブ11 (又は111) 内に配置されている。現像磁極Sは、現像スリーブ11 (又は111) と感光ドラム1 (又は101) との間の現像部の近傍に磁界を形成し、該磁界によって磁気ブラシが形成される。

【0197】現像スリーブ11 (又は111) の下方に配置され、現像スリーブ11 (又は111) 上の現像剤19 (又は119) の層厚を規制する規制ブレード15 (又は115) は、アルミニウム、SUS316の如き非磁性材料で作製される非磁性ブレード15 (又は11

5) の端部と現像スリーブ 11 (又は 111) 面との距離は 300~1000 μm 、好ましくは 400~900 μm である。この距離が 300 μm より小さいと、磁性キャリアがこの間に詰まり現像剤層にムラを生じやすいと共に、良好な現像を行うのに必要な現像剤を塗布することが出来ず、濃度の薄いムラの多い現像画像しか得られないという問題点がある。現像剤中に混在している不用粒子による不均一塗布 (いわゆるブレードづまり) を防止するためには 400 μm 以上が好ましい。1000 μm より大きいと現像スリーブ 11 (又は 111) 上へ塗布される現像剤量が増加し所定の現像剤層厚の規制が行えず、感光ドラム 1 (又は 101) への磁性キャリア粒子の付着が多くなると共に現像剤の循環、非磁性ブレード 15 (又は 115) による現像規制が弱まりトナーのトリボが不足しカブリやすくなるという問題点がある。

【0198】この磁性キャリア粒子層は、スリーブ 11 (又は 111) が矢印方向に回転駆動されても磁気力、重力に基づく拘束力とスリーブ 11 (又は 111) の移動方向への搬送力との釣合によってスリーブ表面から離れるに従って動きが遅くなる。もちろん重力の影響により落下するものもある。

【0199】従って磁極 N と N の配設位置と磁性キャリア粒子の流動性及び磁気特性を適宜選択する事により磁性キャリア粒子層はスリーブに近い程磁極 N 方向に搬送し移動層を形成する。この磁性キャリア粒子の移動により現像スリーブ 11 (又は 111) の回転に伴なって現像領域へ現像剤は搬送され現像に供される。

【0200】感光体 1 (又は 101) は、搬送スリーブ 21 に担持された磁性粒子 22 によって接触注入帯電された後、図示されない画像露光手段によって潜像が形成され、トナーによって現像画像が形成される。

【0201】本発明の画像形成方法においては現像スリーブは、その表面形状が

$$0.2 \mu\text{m} \leq \text{中心線平均粗さ} (Ra) \leq 5.0 \mu\text{m}$$

$$10 \mu\text{m} \leq \text{凹凸の平均間隔} (Sm) \leq 80 \mu\text{m}$$

$$0.05 \leq Ra/Sm \leq 0.5$$

上記条件を満足することが好ましい。

【0202】Ra 及び Sm とは、JIS-B0601 及び ISO468 に記載される中心線平均粗さ及び凹凸の平均間隔を規定する値で次式により求められる。

【0203】

【数 2】

$$Ra = (1/\ell) \int_0^\ell |f(x)| dx$$

【0204】

【数 3】

$$Sm = (1/n) \sum_{i=1}^n Sm_i$$

【0205】Ra が 0.2 μm より小さいと、現像剤の搬送性が不十分のため耐久による画像むらや画像の濃度むらが発生しやすくなる。Ra が 5 μm を超えると、現像剤の搬送性には優れるものの、ブレード等の現像剤搬送量規制部における規制力が大きくなりすぎるために、外部添加剤が摺擦による劣化を受けて耐久時の画質が低下する。

【0206】Sm が 80 μm より大きくなると、現像スリーブ上への現像剤が保持されにくくなるために画像濃度が低くなってしまふ。この Sm の与える原因について詳細は不明であるが、現像スリーブの搬送量規制部等で現像剤担持体との滑りが起こっていることから、凹凸の間隔が広くなりすぎると現像剤が密にパッキングされた塊として作用し、その力が現像スリーブ・現像剤間の保持力を上回ると考えられる。Sm が 10 μm 未満であると、担持体表面の凹凸の多くが現像剤平均粒径より小さくなるため、凹部に入り込む現像剤の粒度選択性が生じ、現像剤微粉成分による融着が発生しやすくなり、さらに、製造的にも困難である。

【0207】さらに上記の観点より現像スリーブ上の凸部の高さ凹凸の間隔から求められる凸・凹の傾斜 ($= f(Ra/Sm)$) が本発明の場合重要な原因となる。本発明では

$$0.05 \leq Ra/Sm \leq 0.5$$

であることが好ましく、より好ましくは 0.07 以上 0.3 以下である。

【0208】Ra/Sm が 0.05 未満であると、現像剤の現像スリーブ上への保持力が弱いので現像スリーブへ現像剤が保持されにくくなるので現像剤規制部で搬送量が制御されず、結果として画像むらが生じる。Ra/Sm が 0.5 を超えると、現像スリーブ表面の凹部に入った現像剤が他の現像剤と循環しにくくなるため現像剤融着が発生する。

【0209】現像スリーブの長さ方向にさらに溝 (いわゆるローレット) を数本加工せしめることで、さらに流動性に優れた現像剤をも現像スリーブに均一にコーティングすることが容易になった。

【0210】本発明における Ra 及び Sm の測定は、接触式表面粗さ測定器 SE-3300 (小坂研究所社製) を用い、JIS-B0601 に準拠して行った。

【0211】本発明の所定の表面粗さを有する現像スリーブを製造する方法としては、例えば不定形・定形粒子を砥粒として用いたサンドブラスト法、スリーブ円周方向に凹凸を形成するためにサンドペーパーでスリーブ面を軸方向に擦るサンドペーパー法、化学処理による方法、弾性樹脂でコート後樹脂凸部を形成する方法等を用いることができる。

【0212】本発明の画像形成方法を実施し得る画像形成装置の他の例を図9を用いて説明する。

【0213】図9に示す現像装置104は、現像容器116の現像室R101内に、矢印a方向に回転する静電潜像保持体である感光ドラム101に対向して現像剤担持体としての非磁性現像スリーブ111を備え、この現像スリーブ111内に磁界発生手段としての磁石112が不動に放置されており、磁石112は略頂部の位置から矢印bの回転方向に順にS₁、N₁、S₂、N₂、N₃に着磁されている。

【0214】現像室116内には、トナーとキャリアとを混合した二成分系現像剤119が収容されている。

【0215】この現像剤119は、現像室R101の一端で上端開口の隔壁117の図示しない一方の開口を通して現像容器116の攪拌室R102内に送られると、トナー室R103から攪拌室R102にトナー118が補給され、攪拌室R102内の搬送スクリュウ114によって混合しながら、攪拌室R102の他端に搬送される。攪拌室R102の他端に搬送された現像剤は、隔壁117の図示されない他方の開口を通して現像室R101に戻され、そこで現像室R101内の搬送スクリュウ113と、現像室R101内上部で搬送スクリュウ113による搬送方向と逆方向に現像剤を搬送する不図示の搬送スクリュウにより、攪拌・搬送されながら現像スリーブ111に供給される。

【0216】現像スリーブ111に供給された現像剤119は、上記の磁石112の磁力の作用により磁氣的に拘束され、現像スリーブ111上に担持され、現像スリーブ111の略頂部に設けた現像剤規制部材ブレード115による規制によって現像スリーブ111上で現像剤119の薄層に形成されながら、現像スリーブ111の矢印方向bへと搬送され、現像部において、現像バイアス印加手段130から現像バイアスを印加して感光ドラム101上の静電潜像の現像に供される。現像に消費されなかった残余の二成分系現像剤は、現像スリーブ111の回転により現像容器116内に回収される。131は上流側トナー飛散抑制部であり、132は下流側トナー飛散抑制部である。この上流側トナー飛散抑制部131及び下流側トナー飛散抑制部132によってトナー飛散の発生を抑えている。

【0217】現像容器116内では、同極のN₂・N₃間での反発磁界により現像スリーブ111上に磁氣的に拘束されている現像残りの残余の二成分系現像剤を剥ぎ取るようになっている。上記の磁極N₂により二成分系現像剤が磁力線に沿って穂立ちした時のトナー飛散を防止するために、現像容器116の下部には弾性シール部材がその一端を現像剤と接触するようにして、固定、設置されている。

【0218】図6は、本発明の画像形成方法を実施可能なさらに別の画像形成装置の概略図を示す。

【0219】画像形成装置本体には、第1画像形成ユニ

ットPa、第2画像形成ユニットPb、第3画像形成ユニットPc及び第4画像形成ユニットPdが併設され、各々異なった色の画像が潜像、現像、転写のプロセスを経て転写材上に形成される。

【0220】画像形成装置に併設される各画像形成ユニットの構成について第1の画像形成ユニットPaを例に挙げて説明する。

【0221】第1の画像形成ユニットPaは、潜像担持体としての30φの電子写真感光体ドラム61aを具備し、この感光体ドラム61aは矢印a方向へ回転移動される。62aは帯電手段としての一次帯電器であり、感光ドラム61aと接触するように16φスリーブに導電性磁性粒子が担持された磁気ブラシ帯電器が用いられている。67aは、一次帯電器62aにより表面が均一に帯電されている感光体ドラム61aに静電潜像を形成するための潜像形成手段としての露光装置である。63aは、感光体ドラム61a上に担持されている静電潜像を現像してカラートナー画像を形成するための現像手段としての現像器でありカラートナーを保持している。64aは感光体ドラム61aの表面に形成されたカラートナー画像をベルト状の転写材担持体68によって搬送されて来る転写材の表面に転写するための転写手段としての転写ブレードであり、この転写ブレード64aは、転写材担持体68の裏面に当接して転写バイアスを印加し得るものである。

【0222】この第1の画像形成ユニットPaは、一次帯電器62aによって帯電部において感光体ドラム61aの感光体を均一に一次帯電した後、露光装置67aにより感光体に静電潜像を形成し、現像器63aによって、現像部において静電潜像をカラートナーを用いて現像し、この現像されたトナー画像を第1の転写部（感光体と転写材の当接位置）で転写材を担持搬送するベルト状の転写材担持体68の裏面側に当接する転写ブレード64aから転写バイアスを印加することによって転写材の表面に転写する。

【0223】転写後に感光体ドラム61aの表面に残留するトナーは、感光体ドラム61aの回転に併って搬送され、一次帯電器62aによる帯電部を経由して、現像器63aによって現像時に現像部において回収除去されるクリーナーレスシステムを採用するものである。

【0224】本画像形成装置は、図6に示すように上記のような第1の画像形成ユニットPaと同様の構成であり、現像器に保有されるカラートナーの色の異なる第2の画像形成ユニットPb、第3の画像形成ユニットPc、第4の画像形成ユニットPdの4つの画像形成ユニットを併設するものである。例えば、第1の画像形成ユニットPaにイエロートナー、第2の画像形成ユニットPbにマゼンタトナー、第3の画像形成ユニットPcにシヤントナー、及び第4の画像形成ユニットPdにブラックトナーをそれぞれ用い、各画像形成ユニットの転写

部で各カラートナーの転写材上への転写が順次行なわれる。この工程で、レジストレーションを合わせつつ、同一転写材上に一回の転写材の移動で各カラートナーは重ね合わせられ、終了すると分離帯電器 69 によって転写材担持体 68 上から転写材が分離され、搬送ベルトの如き搬送手段によって定着器 70 に送られ、ただ一回の定着によって最終のフルカラー画像が得られる。

【0225】定着器 70 は、一对の 40 φ の定着ローラ 71 と 30 φ の加圧ローラ 72 を有し、定着ローラ 71 は、内部に加熱手段 75 及び 76 を有している。73 は、定着ローラ上の汚れを除去するウェットである。

【0226】転写材上に転写された未定着のカラートナー画像は、この定着器 70 の定着ローラ 71 と加圧ローラ 72 との圧接部を通過することにより、熱及び圧力の作用により転写材上に定着される。

【0227】尚、図 6 において、転写材担持体 68 は、無端のベルト状部材であり、このベルト状部材は、80 の駆動ローラによって矢印 e 方向に移動するものである。79 は、転写ベルトクリーニング装置であり、81 はベルト従動ローラであり、82 は、ベルト除電器である。83 は転写材ホルダー内の転写材を転写材担持体 68 に搬送するための一对のレジストローラである。

【0228】転写手段としては、転写材担持体の裏面側に当接する転写ブレードに代えてローラ状の転写ローラの如き転写材担持体の裏面側に当接して転写バイアスを直接印加可能な接触転写手段を用いることが可能である。

【0229】さらに、上記の接触転写手段に代えて一般的に用いられている転写材担持体の裏面側に非接触で配置されているコロナ帯電器から転写バイアスを印加して転写を行う非接触の転写手段を用いることも可能である。

【0230】しかしながら、転写バイアス印加時のオゾンの発生量を制御できる点で接触転写手段を用いることがより好ましい。

【0231】上記の二成分系現像剤を用いた画像形成方法において、潜像担持体の表面の移動速度 (S_1) に対して、現像剤担持体の表面の移動速度 (S_2) は、潜像担持体の表面の移動方向に対して、図 1 の矢印で示す通り、カウンター方向に、好ましくは 100~300%、より好ましくは 120~200% で移動させることが、潜像担持体の表面に対する現像用磁性キャリアの磁性ブラシの接触機会が増えることから、ベタ画像の均一性及びハーフトーン画像の階調性の如き現像特性が、より向上することから好ましい。

【0232】しかしながら、上記のような潜像担持体表面の移動方向及び速度と現像剤担持体表面の移動方向及び速度との関係においては、潜像担持体の表面と現像用磁性キャリアによる磁気ブラシとの接触機会が高いことから、現像時に現像スリーブに印加する現像バイアスに

よる潜像担持体表面への電荷の注入現象が生じ易くなり、潜像担持体に担持されている静電潜像を乱し易い傾向にある。

【0233】しかしながら、本発明においては、現像用の磁性キャリアの体積抵抗値 (D_1) と潜像担持体の表面層の体積抵抗値 (A) とが、前述の通り $A < D_1$ の条件を満たすことから、現像時の潜像担持体の表面に対する電荷の注入現象を抑制することが可能であり、上記の潜像担持体表面の移動方向及び速度と現像剤担持体表面の移動方向及び速度との関係での現像によっても、静電潜像の乱れが実用上問題の生じない程度まで抑制することが可能である。

【0234】さらに、潜像担持体が円筒形状である場合、この円筒形状の潜像担持体の直径 (d_1) と現像用磁性キャリアを磁気拘束している円筒形状の現像剤担持体との直径 (d_2) との比 (d_1/d_2) が、好ましくは 1.0~3.0、より好ましくは 1.0~2.2、さらに好ましくは 1.0~2.0 であることが、潜像担持体の表面に対する現像用磁性キャリアによる磁気ブラシの当接面積が減少することから、現像時に印加する現像バイアスによる電荷の注入現象が生じ易く、静電潜像の乱れを抑制でき、かつ装置全体のコンパクト化の点で、より好ましい。

【0235】上記の潜像担持体の直径と現像剤担持体との直径の比の関係を満たす場合には、潜像担持体の表面に対する現像用磁性キャリアによる磁気ブラシの当接面積が減少するため、現像特性が低下する傾向にあるが、本発明においては、現像用の磁性キャリアの体積抵抗値 (D_1) と潜像担持体の表面層の体積抵抗値 (A) とが、前述の通り $A < D_1$ の条件を満たすことから、現像時の潜像担持体の表面に対する電荷の注入現象を抑制することが可能であり、よって、現像時に現像剤担持体に印加する現像バイアスの電界強度を高めて、潜像の乱れを生じさせない範囲で現像特性を高めることができる。

【0236】前述した通り、本発明において、クリーナーレスシステムとは、潜像担持体の進行方向において、順に (I) 帯電工程における潜像担持体の帯電部、(II) 現像工程における静電潜像の現像部、(III) 転写工程におけるトナー画像の転写部が位置しており、転写工程後の潜像担持体表面に残留するトナーを潜像担持体表面に接触して除去するためのクリーニング手段が転写部と帯電部との間及び帯電部と現像部との間にはいずれもなく、転写工程後の潜像担持体表面に残留するトナーの除去は、現像工程において現像装置が兼ねて行うシステムのことである。

【0237】本発明において、「帯電部」とは、潜像担持体の表面に接触帯電手段が接触していて、潜像担持体が帯電される領域を言い、「現像部」とは、潜像担持体の表面に現像剤担持体が担持している二成分系現像剤又は一成分系現像剤が接触して静電潜像が現像される領域

を言い、「転写部」とは、潜像担持体上に形成されているトナー画像が転写材（又は記録材）と当接して、転写材又は記録材に転写される領域を言う。

【0238】図5は、本発明に好ましく使用される接触帯電手段の一形態としての磁気ブラシ帯電器の概略構成図を示す。

【0239】磁気ブラシ帯電器94は、非磁性スリーブ96とスリーブ96に内包したマグネットロール95及びスリーブ96上に磁気拘束された帯電用導電磁性粒子97から構成される。

【0240】帯電用導電磁性粒子は、フェライト、マグネタイトの如き導電性金属の単一あるいは混晶の種々の材料が使用可能である。一度焼結した導電性磁性粒子を還元又は酸化処理し抵抗調節したものである。帯電用導電性磁性粒子の構成としては、導電性及び磁性を有する微粒子をバインダーポリマーと混練し、粒状に成形することによって得られた導電性及び磁性を有する微粒子がバインダーポリマー中に分散された粒子や、上記の導電性磁性粒子を更に好ましくは樹脂でコートする構成もとることができる。この時は、コートした樹脂層の抵抗

をカーボンの如き導電剤の含有量を調整することで、導電性磁性粒子全体の抵抗調整を行うものである。

【0241】磁気ブラシ帯電器94は感光ドラム90にスリーブ96とドラム90表面の距離が0.1~1mmになるように長手方向の端部をスペーサ部材（非図示）を介して固定し、導電性磁性粒子97の磁気ブラシを感光体ドラム90表面に当接させ、マグネットロール95を固定したままスリーブ96をドラム90と同方向（図5において時計方向であり、スリーブ表面とドラム表面とはカウンター方向）に回転させることにより感光体ドラムを帯電する。

【0242】この磁気ブラシ帯電器による感光体ドラムの帯電に用いる帯電バイアスとしては、直流電界に交番電界を重ねることが好ましい。交番電界としては、周波数0.5~3kHz、電圧0.5~3kV（ピークtoピーク値）の矩形波が望ましい。さらに好ましくは、周波数0.8~2.2kHz、電圧1.0~2.1kVが、周波数による帯電ピッチムラによるカブリ防止のラチチュードが広く好ましい。

【0243】以下に、本発明にかかる測定方法について述べる。

【0244】（1）現像用磁性キャリアの磁気特性の測定
装置は、BHU-60型磁化測定装置（理研測定製）を用いる。測定試料は約1.0g秤量し、内径7mmφ、高さ10mmのセルにつめ、前記の装置にセットする。測定は印加磁場を徐々に加え、最大3,000エルステッドまで変化させる。次いで印加磁場を減少せしめ、最終的に記録紙上に試料のヒステリシスカーブを得る。これより、飽和磁化、残留磁化、保磁力を求めた。

【0245】（2）現像用磁性キャリアの粒度分布の測定

装置は、マイクロトラック粒度分析計（日機装株式会社製）のSRAタイプを使用し、0.7~125μmのレンジ設定で行い、体積基準から50%粒径を算出した。

【0246】（3）現像用磁性キャリアの見掛け密度の測定

パウダーテスター（ホソカワミクロン製）を用い、目開き75μmの篩を振幅1mmで振動させ、通過させた状態で見掛け密度を測定した。

【0247】（4）現像用磁性キャリアのインピーダンスの測定

図2に示すセルを用いて測定した。図2に示す測定装置において、31は下部電極を示し、32は上部電極を示し、33は測定するサンプルを示し、34は電流計を示し、35は電圧計を示し、36は定電圧装置を示し、37は絶縁物を示し、38はガイドリングを示し、Aは抵抗測定セルを示す。セルAにサンプル33を充填し、該サンプル33に接するように下部電極31及び上部電極32を配し、該電極間に2kHz、2kV_{pp}の正弦交流電圧を印加し、その時流れる電流を交流用電流計34で測定することにより求めた。その測定条件は、充填されたサンプル33のセルとの接触面積S=2cm²、厚みd=3mm、上部電極の荷重15kg重であり、その際のインピーダンスの値は、

$$(\text{交流電圧振幅}/\text{電流値}) \times (S/d)$$

より得られる。

【0248】（5）現像用磁性キャリア、帯電用導電性磁性粒子及び外添剤の体積抵抗値の測定

体積抵抗値は、上記の図2に示すセルを用いて測定した。すなわち、セルAにサンプル33を充填し、該充填サンプル33に接するように下部電極31及び上部電極32を配し、該電極間に1000Vの直流電圧を印加し、その時流れる電流を電流計で測定することにより求めた。その測定条件は、充填されたサンプル33のセルとの接触面積S=2cm²、厚みd=3mm、上部電極の荷重15kg重とする。

【0249】（6）帯電用導電性ローラ及び導電性繊維ブラシの導電性繊維の体積抵抗値の測定

体積抵抗値は、図10に示す方法で測定する。荷重は500g、印加電圧は100V、ニップ巾は約2mmとする。

【0250】（7）外添剤のトナー上の分散粒径の測定
走査型電子顕微鏡を使用し、30000倍の倍率で写真を取り、トナー上の外添剤100個の粒径を測定し、その平均値を分散粒径とする。

【0251】（8）潜像担持体の表面層及び現像剤担持体の表面層の体積抵抗値の測定

潜像担持体の表面層及び現像剤担持体の表面層の体積抵抗値の測定方法は、表面に金を蒸着させたポリエチレン

テレフタレート (PET) フィルム上に表面層を作製し、これを体積抵抗測定装置 (ヒューレットパッカード社製4140BpAMATER) にて、23℃、65%の環境で100Vの電圧を印加して測定する。

【0252】(9) 微粒子の疎水化度の測定

サンプル0.2gを容量250mlの三角フラスコ中の水50mlに添加する。メタノールをビューレットからサンプルの全量が湿潤されるまで滴下する。この際、フラスコ内の溶液はマグネチックスターラーで常時攪拌する。その終点は、サンプルの全量が溶体中に懸濁されることによって観察され、疎水化度は、終点に達した際のメタノール及び水の液体混合物のメタノールの百分率として表わされる。

【0253】(10) 微粒子の重量平均粒径の測定

測定装置は、マイクロトラック粒度分析計Model 9230UPA (日機装 (株) 社製) を使用し、以下の如く測定する。

- 1) 50ccガラスビーカーにエタノール20mlを入れる。
- 2) Reflected Powerが200mVとなるように試料を添加する。
- 3) 超音波発生器UD200 (トミー精工 (株) 社製) で3分間分散させる。
- 4) サンプル分散液を6mlとり、22℃の温度条件で3回測定し体積粒径分布より、重量平均粒径を算出する。

【0254】(11) 帯電性導電性磁性粒子の重量平均粒径 (50%平均粒径) の測定

装置は、マイクロトラック粒度分析計 (日機装 (株) 社製) のSRAタイプを使用し、0.7~125μmのレンジで設定を行い、体積基準から重量平均粒径の算出を行った。

【0255】(12) トナー粒度 (重量平均粒径) の測定

トナーの平均粒径及び粒度分布はコールターカウンターTA-II型あるいはコールターマルチサイザー (コールター社製) を用いて測定可能であるが、本発明においてはコールターマルチサイザー (コールター社製) を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス

(日科機製) 及びPC9801パーソナルコンピュータ (NEC製) を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。たとえば、ISOTON R-II (コールターサイエンティフィックジャパン社製) が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を

0.1~5ml加え、更に測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行ない前記コールターマルチサイザーによりアパーチャーとして100μmアパーチャーを用いて、2μm以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。それから、本発明に係わる体積分布から求めた体積基準の体積平均粒径 (D_v: 各チャンネルの中央値をチャンネルの代表値とする) 及び重量平均粒径 (D_w)、個数分布から求めた個数基準の長さ平均粒径 (D_l)、及び体積分布から求めた体積基準の粒子比率)、個数分布から求めた個数基準の粒子比率を求めた。

【0256】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はなんらこれに限定されるものではない。「部」は「重量部」を示す。

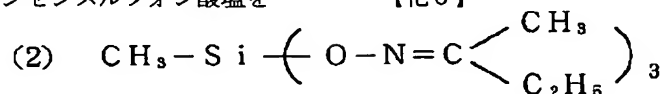
【0257】(現像用磁性キャリアの製造例1) 水媒体中にフェノール/ホルムアルデヒドモノマー (50:50) を混合分散した後、モノマー重量に対して、チタンカップリング剤で表面処理した0.25μmのマグネタイト粒子600部、0.6μmのヘマトイト粒子400部を均一に分散させ、アンモニアを適宜添加しつつモノマーを重合させ、磁性粒子内包球状磁性樹脂キャリア芯材 (平均粒径33μm、飽和磁化38Am²/kg) を得た。

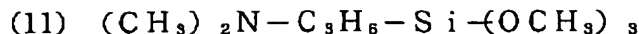
【0258】一方、トルエン20部、ブタノール20部、水20部、氷40部を四つ口フラスコにとり、攪拌しながらCH₃SiCl₃ 15モルと (CH₃)₂SiCl₂ 10モルとの混合物40部を加え、更に30分間攪拌した後、60℃で1時間縮合反応を行った。その後シロキサンを水で十分に洗浄し、トルエン-メチルエチルケトン-ブタノール混合溶媒に溶解して固型分10%のシリコンワニス調製した。

【0259】このシリコンワニスにシロキサン固型分100部に対して2.0部のイオン交換水および2.0部の下記硬化剤 (2)、1.0部の下記アミノシランカップリング剤 (11) および、5.0部の下部シランカップリング剤 (18) を同時添加し、キャリア被覆溶液Iを作製した。この溶液Iを塗布機 (岡田精工社製: スピラコート) により、前述のキャリア芯材100部に、樹脂コート量が1部となるように塗布し、コートキャリアIを得た。このキャリアは50%粒径が33μmであり体積抵抗値が、4×10¹³Ωcmであり、インピーダンスが2×10¹⁰Ωcmであった。

【0260】

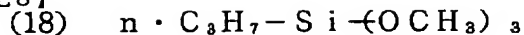
【化6】





【0262】

【化8】



【0263】（現像用磁性キャリアの製造例2）製造例1において、マグネタイト100部を使用する以外は同様に、コートキャリアIIを得た。

【0264】（現像用磁性キャリアの製造例3）NiO 15部、ZnO 15部、Fe₂O₃ 70部を使用して微粒化した後、水を添加し造粒した後、1200℃にて焼成し、粒度調整した後、平均粒径35.8μmのフェライトキャリア芯材を得た。

【0265】上記芯材に、溶液Iにカーボンブラックを1%含有させ製造例1と同様に樹脂コートを行い、コートキャリアIIIを得た。

【0266】（現像用磁性キャリアの製造例4）製造例3において、MgO 15部、MnO 10部、Fe₂O₃ 75部を使用する以外は同様に、コートキャリアIVを得た。

【0267】（現像用磁性キャリアの製造例5）製造例1において、フッ化ビニリデン/メチルメタクリレート共重合体を使用する以外は同様に、コートキャリアVを得た。

【0268】（現像用磁性キャリアの製造例6）製造例1において、コート材としてメチルメタクリレート共重合体を使用し、コート量が5部となるように5回に分けてコートする以外は同様に、コートキャリアVIを得た。

【0269】（現像用磁性キャリアの製造例7及び8）製造例1において、アンモニアの添加条件を変えた以外は同様に、コートキャリアVII及びVIIIを得た。

【0270】（現像用磁性キャリアの製造例9）製造例3において、MnO 15部、Fe₂O₃ 85部を使用し、コート量を3部とする以外は同様に、コートキャリアIXを得た。

【0271】（現像用磁性キャリアの製造例10）製造例1において、マグネタイト 300部、ヘマタイト 700部を使用する以外は同様に、コートキャリアXを得た。

【0272】上記の得られたコートキャリアI～Xの物性を表1に示す。

【0273】

【表1】

	体積抵抗値 (Ω cm)	インピーダンス (Ω cm)	50%粒径 (μ m)	磁気特性	
				飽和磁化 (Am ² /kg)	保磁力 (mT)
コート キャリアI	4×10 ¹²	2×10 ¹⁰	33.2	38	10
コート キャリアII	9×10 ¹¹	4×10 ⁹	34.3	59	13
コート キャリアIII	6×10 ⁴	5×10 ⁴	36.0	67	0
コート キャリアIV	2×10 ¹²	7×10 ⁹	35.4	55	7
コート キャリアV	5×10 ¹⁴	5×10 ¹⁰	33.5	38	10
コート キャリアVI	3×10 ¹⁴	5×10 ¹¹	37.2	38	10
コート キャリアVII	7×10 ¹²	4×10 ¹⁰	55.4	38	8
コート キャリアVIII	1×10 ¹²	1×10 ¹⁰	17.5	38	10
コート キャリアIX	2×10 ¹²	2×10 ⁹	32.3	72	13
コート キャリアX	3×10 ¹⁴	8×10 ¹⁰	35.6	18	5

【0274】（帯電用磁性粒子の製造例1）MgO 10部、MnO 10部、Fe₂O₃ 80部をそれぞれ微粒化した後、水を添加混合し、造粒した後、1300℃にて焼成し、粒度を調整した後、平均粒径28μmのフェライト芯材（飽和磁化63Am²/kg）を得た。

【0275】このフェライト芯材に、カーボンブラックを2部分散させたフッ化ビニリデン/メチルメタクリレート共重合体を、コート量が1部となるように塗布し、磁性粒子aを得た。

【0276】この磁性粒子aは、50%粒径が28.5μmであり、体積抵抗値が、6×10⁶Ω cmであった。

【0277】（帯電用磁性粒子の製造例2）製造例1において、フェライト芯材に、メチルヒドロジェン7部をトルエン99部/水1部に混合させたものを、0.3部（固形分）となるように表面処理する以外は、同様にして磁性粒子bを得た。

【0278】（帯電用磁性粒子の製造例3）製造例1に

において、カーボンブラックを使用しない以外は、同様にして磁性粒子cを得た。

【0279】(帯電用磁性粒子の製造例4) 製造例1において、カーボンブラックを5部分散させた共重合体を、2部となるように塗布する以外は、同様にして磁性粒子dを得た。

【0280】(帯電用磁性粒子の製造例5) 造粒条件を変える以外は、製造例1と同様にして磁性粒子eを得た。

【0281】(帯電用磁性粒子の製造例6) 製造例1のフェライト芯材をジェットミルで粉碎する以外は同様にして、磁性粒子fを得た。

【0282】得られた磁性粒子a～fの物性を表2に示す。

【0283】

【表2】

	体積抵抗値 ($\Omega \text{ cm}$)	重量平均粒径 ($\mu \text{ m}$)
磁性粒子a	6×10^6	28.5
磁性粒子b	3×10^7	28.2
磁性粒子c	8×10^{10}	28.4
磁性粒子d	7×10^8	29.1
磁性粒子e	9×10^6	49.5
磁性粒子f	2×10^6	4.5

【0284】(感光体製造例1) 感光体は負帯電用の有機光導電物質を用いた感光体であり、 $\phi 30 \text{ mm}$ のアルミニウム製のシリンダー上に機能層を5層設けた。

【0285】第1層は導電層であり、アルミニウムシリンダーの欠陥などをならすため、またレーザ露光の反対によるモアレの発生を防止するために設けられている厚さ約 $20 \mu \text{ m}$ の導電性粒子分散樹脂層である。

【0286】第2層は正電荷注入防止層(下引き層)であり、アルミニウム基体から注入された正電荷が感光体表面に帯電された負電荷を打ち消すのを防止する役割を果たし、6-66-610-12-ナイロンとメトキシメチル化ナイロンによって $10^6 \Omega \text{ cm}$ 程度に抵抗調整された厚さ約 $1 \mu \text{ m}$ の中抵抗層である。

【0287】第3層は電荷発生層であり、ジスアゾ系の顔料を樹脂に分散した厚さ約 $0.3 \mu \text{ m}$ の層であり、レ

(モノマー) スチレン

n-ブチルアクリレート

(着色剤) C. I. ピグメントブルー1.5 : 3

(荷電制御剤) サリチル酸金属化合物

(極性レジン) 飽和ポリエテル樹脂

(離型剤) エステルワックス(融点 70°C)

【0298】上記処方を用いて、 60°C に加温し、TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて、 12000 rpm

ーザ露光を受けることによって正負の電荷対を発生する。

【0288】第4層は電荷輸送層であり、ポリカーボネート樹脂にヒドラゾンを分散したものであり、P型半導体である。従って、感光体表面に帯電された負電荷はこの層を移動することはできず、電荷発生層で発生した正電荷のみを感光体表面に輸送することができる。

【0289】第5層は電荷注入層であり、光硬化性のアクリル樹脂に SnO_2 超微粒子、更に帯電部材と感光体との接触時間を増加させて、均一な帯電を行うために粒径約 $0.25 \mu \text{ m}$ の四フッ化エチレン樹脂粒子を分散したものである。具体的には、酸素欠損型の低抵抗化した粒径約 $0.03 \mu \text{ m}$ の SnO_2 粒子を樹脂に対して160重量%、更に四フッ化エチレン樹脂粒子を30重量%、分散剤を1.2重量%分散したものである。

【0290】これによって感光体1の表面層の体積抵抗値は、電荷輸送層単体の場合 $5 \times 10^{15} \Omega \text{ cm}$ だったのに比べ、 $5 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}$ にまで低下した。

【0291】(感光体製造例2) 感光体製造例1の第5層を、酸素欠損型の低抵抗化した粒径約 $0.03 \mu \text{ m}$ の SnO_2 粒子を光硬化性のアクリル樹脂に対して300重量%分散したものを加えたこと以外は、感光体製造例1と同様に感光体2を作製した。

【0292】これによって感光体表面層の体積抵抗値は、 $4 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$ にまで低下した。

【0293】(感光体製造例3) 製造例1において、 SnO_2 を使用しない以外は同様にして、感光体表面層の体積抵抗値 $5 \times 10^{15} \Omega \text{ cm}$ の感光体3を作製した。

【0294】(感光体製造例4) 製造例1において、 SnO_2 を100部にする以外は同様にして、感光体表面層の体積抵抗値 $2 \times 10^{13} \Omega \text{ cm}$ の感光体4を作製した。

【0295】(感光体製造例5) 製造例1において、 $\phi 80 \text{ mm}$ のアルミニウム製のシリンダー上に製造例1と同様の機能層を5層設けて感光体5を製造した。

【0296】[シアントナーの製造例1] イオン交換水 710 g に、 $0.1 \text{ M-Na}_3\text{PO}_4$ 水溶液 450 g を投入し、 60°C に加温した後、TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて、 12000 rpm にて攪拌した。これに 1.0 M-CaCl_2 水溶液 68 g を徐々に添加し、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系媒体を得た。

【0297】

165 g

35 g

15 g

3 g

10 g

50 g

にて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 1

0 g を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0299】前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、60℃、N₂雰囲気下において、TK式ホモミキサーにて10000rpmで10分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、80℃に昇温し、10時間反応させた。重合反応終了後、減圧下で残存モノマーを留去し、冷却後、塩酸を加えリン酸カルシウムを溶解させた後、ろ過、水洗、乾燥をして、重量平均粒径5.5μmのシャープな青色懸濁粒子（シアントナー粒子）を得た。シアントナ 10

〔シアントナーの製造例2〕

プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸およびトリメリット酸を

縮合して得られたポリエステル樹脂

フタロシアニン顔料

ジ-tert-ブチルサリチル酸のアルミ化合物

低分子量ポリプロピレン

100部

4部

4部

4部

上記原料をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行い、二軸押出式混練機により熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1~2mm程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。さらに 20 得られた微粉碎物を分級した後、機械的衝撃により球形化処理を行い、重量平均粒径が5.8μmの青色の粉体（シアントナー粒子）を得た。シアントナー粒子の形状係数は、SF-1が133であり、SF-2が121であった。

【0302】上記シアントナー粒子100部と、水媒体中でn-C₄H₉-Si-(OCH₃)₃を親水性アナターゼ型酸化チタン微粉末100部に対して20部で処理した重量平均粒径0.05μm、疎水化度55%のアナターゼ型酸化チタン微粉末2（体積抵抗値3×10¹⁰Ωcm）1.5部とをヘンシェルミキサーで混合し重量平均 30 粒径5.8μmのシアントナー2を得た。

【0303】〔シアントナーの製造例3〕製造例1において、アナターゼ型酸化チタン1のかわりに、ジメチルジクロロシラン10部で処理したシリカ微粒子3（重量平均粒径0.04μm、疎水化度80%、体積抵抗値4×10¹⁴Ωcm）を使用する以外は製造例1と同様にして、重量平均粒径5.5μmのシアントナー3を得た。

【0304】〔シアントナーの製造例4〕製造例1において、アナターゼ型酸化チタン1のかわりに、イソブチルトリメトキシシラン10部で処理した導電性酸化チタン微粒子4（重量平均粒径0.15μm、疎水化度50%、体積抵抗値4×10³Ωcm）を使用する以外は製造例1と同様にして、重量平均粒径5.6μmのシアントナー4を得た。

【0305】〔シアントナーの製造例5〕製造例1において、外添剤として、アナターゼ型酸化チタン1を1%と、ヘキサメチルジシラザン10部で処理した重量平均粒径0.05μm、疎水化度90%、体積抵抗値2×10¹⁴Ωcmのシリカ微粒子5を1%併用する以外は製造 50

一粒子の形状係数は、SF-1が105であり、SF-2が113であった。

【0300】得られたシアントナー粒子100部に対して、水媒体中でイソブチルトリメトキシシラン10部で処理した重量平均粒径0.05μmのアナターゼ型疎水性酸化チタン微粉末（体積抵抗値7×10⁹Ωcm、疎水化度65%）を2.0部外添し、重量平均粒径5.5μmのシアントナー1を得た。

【0301】

例1と同様にして、重量平均粒径5.5μmのシアントナー5を得た。

【0306】〔シアントナーの製造例6〕製造例1において、アナターゼ型酸化チタン1のかわりに重量平均粒径0.05μm、疎水化度50%、体積抵抗値8×10¹³Ωcmのルチル型酸化チタン微粒子6を使用する以外は製造例1と同様にして、重量平均粒径5.5μmのシアントナー6を得た。

【0307】〔シアントナーの製造例7〕製造例1において、アナターゼ型酸化チタン1のかわりに、重量平均粒径0.05μm、体積抵抗値3×10¹⁰Ωcmのニッケルメッキを行ったスチレン/メチルメタクリレート樹脂微粒子7を使用する以外は製造例1と同様にして、重量平均粒径5.5μmのシアントナー7を得た。

【0308】〔シアントナーの製造例8〕製造例2において、球形化処理を行わない以外は同様にして、重量平均粒径6.1μmのシアントナー8を得た。

【0309】〔シアントナーの製造例9〕製造例6において、重量平均粒径0.5μmの合一したアナターゼ型酸化チタン微粒子8を使用する以外は同様にして、重量平均粒径5.6μmのシアントナー9を得た。

【0310】〔シアントナーの製造例10〕製造例2の親水性アナターゼ型酸化チタンを重量平均粒径0.95μmになるまでジェットミルで粉碎した後、処理した酸化チタン微粒子9を使用する以外は製造例1と同様にして、重量平均粒径5.5μmのシアントナー10を得た。

【0311】〔イエロートナーの製造例〕シアントナーの製造例1で用いたフタロシアニン顔料に代えてC. I. Pigment イエロー17を用いることを除いては、シアントナーの製造例1と同様にしてイエロートナー粒子を得、同様にアナターゼ型酸化チタン微粉末と混合してイエロートナー1を得た。

【0312】〔マゼンタトナーの製造例〕シアントナー

の製造例1で用いたフタロシアニン顔料に代えてキナクリドン顔料を用いることを除いては、シアントナーの製造例1と同様にしてマゼンタトナー粒子を得、同様にアナターゼ型酸化チタン微粉末と混合してマゼンタトナー1を得た。

【0313】[ブラックトナーの製造例] シアントナーの製造例1で用いたフタロシアニン顔料に代えてカーボンブラックを用いることを除いては、シアントナーの製

造例1と同様にしてブラックトナー粒子を得、同様にアナターゼ型酸化チタン微粉末と混合してブラックトナー1を得た。

【0314】上記の得られた各トナーの構成及び物性を表3に示す。

【0315】

【表3】

	重量平均粒径 (μm)	トナー粒子 形状係数		外添剤			
		SF-1	SF-2	外添剤No	体積抵抗値 (Ωcm)	重量平均粒径 (μm)	疎水化度 (%)
シアントナー1	5.5	105	113	アナターゼ型疎水性 酸化チタン微粉末1	7×10^8	0.05	65
シアントナー2	5.8	133	121	アナターゼ型疎水性 酸化チタン微粉末2	3×10^{10}	0.05	55
シアントナー3	5.5	105	113	シリカ微粒子3	4×10^{14}	0.04	80
シアントナー4	5.8	105	113	導電性 酸化チタン微粒子4	4×10^8	0.15	50
シアントナー5	5.5	105	113	アナターゼ型疎水性 酸化チタン微粉末1	7×10^8	0.05	65
				シリカ微粒子5	2×10^{14}	0.05	90
シアントナー6	5.5	105	113	ルチル型 酸化チタン微粒子6	8×10^{13}	0.05	50
シアントナー7	5.5	105	113	樹脂微粒子7	3×10^{10}	0.05	—
シアントナー8	6.1	141	158	アナターゼ型疎水性 酸化チタン微粉末1	3×10^{10}	0.05	55
シアントナー9	5.6	105	113	アナターゼ型疎水性 酸化チタン微粉末8	1×10^{10}	0.50	70
シアントナー10	5.5	105	113	アナターゼ型疎水性 酸化チタン微粉末9	4×10^8	0.018	70
イエロー トナー1	5.8	109	115	アナターゼ型疎水性 酸化チタン微粉末1	7×10^8	0.05	65
マゼンタ トナー1	5.4	106	114	アナターゼ型疎水性 酸化チタン微粉末1	7×10^8	0.05	65
ブラック トナー1	5.5	106	113	アナターゼ型疎水性 酸化チタン微粉末1	7×10^8	0.05	65

【0316】実施例1

シアントナー1とコートキャリアIとをトナー濃度8%で混合してシアン二成分系現像剤1を作製した。

【0317】次に、市販の複写機GP55（キヤノン製）の現像装置を図1に示す如く改造し、現像スリーブとしては $\phi 16\text{mm}$ のSUSスリーブをサンドブラスト処理によって表面形状を $Ra=1.8$, $Sm=25.1$ に調整したものを使用し、帯電部材としては図5に示す磁気ブラシ帯電器を用いて磁性粒子aを使用し、感光体に対してカウンター方向に120%で回転させ、直流/交流電界（ -700V , $1\text{kHz}/1.2\text{kVpp}$ ）を重畳印加し、感光体1を帯電させ、クリーニングユニットを取り外し、現像コントラスト250V、カブリとの反転コントラスト150Vに設定し、図3の非連続の

交流電界を有する現像バイアスを印加し前述のシアン二成分系現像剤1を使用し230℃/65%下で画出しを行い、さらに画像面積比率10%のオリジナル原稿を用いて、1万枚の連続複写を行った結果を表4に示した。

【0318】表1より、上述の画像形成手段は、画質も良好で、連続複写による画像変化も小さく、トナー飛散も問題なく非常に良好であることがわかる。

【0319】この実施例1での体積抵抗値の関係は、下記の通りであった。

【0320】 $B(6 \times 10^6 \Omega\text{cm}) < C(7 \times 10^8 \Omega\text{cm}) < A(5 \times 10^{11} \Omega\text{cm}) < D_1(4 \times 10^{13} \Omega\text{cm})$

【0321】比較例1

実施例1において、感光体2を使用する以外は同様にし

て画出しを行ったところ、画像濃度が低下し、画像がボケてしまった。これは、感光体表面層の体積抵抗値が低くなりすぎ潜像電荷が十分に保持できなかったためと考えられる。

【0322】この比較例1での体積抵抗値の関係は、下記の通りであった。

【0323】 $B(6 \times 10^6 \Omega \text{ cm}) < A(4 \times 10^7 \Omega \text{ cm}) < C(7 \times 10^8 \Omega \text{ cm}) < D_1(4 \times 10^{13} \Omega \text{ cm})$

【0324】比較例2

実施例1において、感光体3を使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、カブリ抑制が悪く、感光体周期での画像ゴーストが発生した。これは、感光体表面層の体積抵抗値が高く、注入による帯電能力が不十分だったためと考えられる。

【0325】この比較例3での体積抵抗値の関係は、下記の通りであった。

【0326】 $B(6 \times 10^6 \Omega \text{ cm}) < C(7 \times 10^8 \Omega \text{ cm}) < D_1(4 \times 10^{13} \Omega \text{ cm}) < A(5 \times 10^{15} \Omega \text{ cm})$

【0327】実施例2

実施例1において、磁性粒子b、現像用磁性キャリアI I、シアントナー2を使用する以外は同様に行ったところ、実施例1同様良好な結果が2万枚まで得られ、実施例1より耐久性に優れていることがわかった。これは、磁性粒子の表面処理剤を変えたためと推測される。

【0328】この実施例2の体積抵抗値の関係は、下記の通りであった。

【0329】 $B(3 \times 10^7 \Omega \text{ cm}) < C(3 \times 10^{10} \Omega \text{ cm}) < A(5 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}) < D_1(9 \times 10^{11} \Omega \text{ cm})$

【0330】比較例3

実施例1において、現像用磁性キャリアI I Iを使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、カブリ抑制が悪化し、画像濃度も低下した。これは、現像領域において、現像キャリアを通じて電荷が感光体表面に注入され、潜像が乱されたためと推測される。

【0331】この比較例3での体積抵抗値の関係は、下記の通りであった。

【0332】 $D_1(6 \times 10^4 \Omega \text{ cm}) < B(6 \times 10^6 \Omega \text{ cm}) < C(7 \times 10^8 \Omega \text{ cm}) < A(5 \times 10^{11} \Omega \text{ cm})$

【0333】比較例4

実施例1において、磁気ブラシ帯電器の磁性粒子を磁性粒子cに変更する以外は実施例1と同様にして画出しを行ったところ、カブリ抑制が悪く、感光体周期での画像ゴーストが発生した。これは帯電部材の体積抵抗値が高く、注入の帯電能力が不十分だったためと考えられる。

【0334】この比較例4での体積抵抗値の関係は、下記の通りであった。

【0335】 $C(7 \times 10^8 \Omega \text{ cm}) < D_1(8 \times 10^{10} \Omega \text{ cm}) < A(5 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}) < B(4 \times 10^{13} \Omega \text{ cm})$

【0336】比較例5

実施例1において、磁気ブラシ帯電器の磁性粒子を磁性粒子dに変更する以外は実施例1と同様にして画出しを行ったところ、初期は良好であったが、5000枚位からカブリが目立ち始め、画像濃度が低下してきた。これは、帯電部材の体積抵抗値が低すぎ、帯電用磁性粒子が感光体に付着したまま現像担持体に保持蓄積され、結果として現像領域において潜像を乱して、画像劣化が生じたものと考えられる。

【0337】この比較例5での体積抵抗値の関係は、下記の通りであった。

【0338】 $B(7 \times 10^3 \Omega \text{ cm}) < C(7 \times 10^8 \Omega \text{ cm}) < A(5 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}) < D_1(4 \times 10^{13} \Omega \text{ cm})$

【0339】比較例6

実施例1において、シアントナー3を使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、初期は良好であったが、5000枚位からカブリが目立ち始め、感光体周期の画像ゴーストが発生した。これは、体積抵抗値の関係が、下記の通り、外添剤であるシリカ微粒子の体積抵抗値Cが感光体の表面層の体積抵抗値Aよりも大きくなり、転写残のシリカが、帯電部材ととり込まれた結果、帯電性を阻害したためと考えられる。

【0340】この比較例6での体積抵抗値の関係は、下記の通りであった。

【0341】 $B(6 \times 10^6 \Omega \text{ cm}) < A(5 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}) < D_1(4 \times 10^{13} \Omega \text{ cm}) < C(4 \times 10^{14} \Omega \text{ cm})$

【0342】比較例7

実施例1において、シアントナー4を使用する以外は実施例1と同様にして画出しを行ったところ、カブリが多く、画像濃度も低下した。これは外添剤である導電性酸化チタン微粉末4の体積抵抗値が低く、現像領域で潜像が乱されたためと考えられる。

【0343】この比較例7での体積抵抗値の関係は、下記の通りであった。

【0344】 $C(4 \times 10^3 \Omega \text{ cm}) < B(6 \times 10^6 \Omega \text{ cm}) < A(5 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}) < D_1(4 \times 10^{13} \Omega \text{ cm})$

【0345】実施例3

実施例1において、現像用磁性キャリアI Vを使用する以外は同様にして、画出しを行ったところ、表1に示す如く、良好な結果が得られた。

【0346】この実施例3での体積抵抗値の関係は、下記の通りであった。

【0347】 $B(6 \times 10^6 \Omega \text{ cm}) < C(7 \times 10^8 \Omega \text{ cm}) < A(5 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}) < D_1(2 \times 10^{12} \Omega \text{ cm})$

cm)

【0348】実施例4

実施例1において、現像用磁性キャリアVを使用する以外は同様にして、画出しを行ったところ、表1に示す如く、良好な結果が得られた。

【0349】この実施例4での体積抵抗値の関係は、下記の通りであった。

【0350】 $B(6 \times 10^6 \Omega \text{ cm}) < C(7 \times 10^8 \Omega \text{ cm}) < A(5 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}) < D_1(5 \times 10^{14} \Omega \text{ cm})$

【0351】実施例5

実施例1において、感光体4を使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、表1に示す如く、若干カブリが発生したものの良好な結果が得られた。これは、感光体の表面層の体積抵抗値が高くなったために、注入帯電性が若干低下したためと考えられる。

【0352】この実施例5での体積抵抗値の関係は、下記の通りであった。

【0353】 $B(6 \times 10^6 \Omega \text{ cm}) < C(7 \times 10^8 \Omega \text{ cm}) < A(2 \times 10^{13} \Omega \text{ cm}) < D_1(4 \times 10^{13} \Omega \text{ cm})$

【0354】実施例6

実施例1において、磁性粒子aを用いた磁気ブラシ帯電器に代えて体積抵抗値が $9 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ の導電性レーヨンブラシeを用いた導電性繊維ブラシ帯電器を使用する以外は同様に行ったところ、1万枚後に若干カブリが発生したものの良好な結果が得られた。これは導電性レーヨンブラシが、連続使用によって若干感光体への摺擦状態が変化するためと考えられる。

【0355】この実施例6での体積抵抗値の関係は、下記の通りであった。

【0356】 $B(9 \times 10^5 \Omega \text{ cm}) < C(7 \times 10^8 \Omega \text{ cm}) < A(5 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}) < D_1(4 \times 10^{13} \Omega \text{ cm})$

【0357】実施例7

実施例1において、シアントナー5を使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、初期は良好であったが、1万枚後に若干カブリが発生したものの良好な結果が得られた。これは、外添剤として高抵抗のシリカ微粒子5を併用したため、帯電部材にとり込まれたシリカ微粒子が、シリカ単独で使用した比較例に比べれば、軽微であるが注入帯電性を若干阻害したためと考えられる。

【0358】比較例8

実施例1において、シアントナー6を使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、初期は良好であったが、5000枚位からカブリが目立ち始めた。これは、比較例6同様、酸化チタンの結晶型をルチル型にしたため、外添剤の体積抵抗値が高くなったためと推測される。

【0359】この比較例8での体積抵抗値の関係は、下

記の通りであった。

【0360】 $B(6 \times 10^6 \Omega \text{ cm}) < A(5 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}) < D_1(4 \times 10^{13} \Omega \text{ cm}) < C(8 \times 10^{13} \Omega \text{ cm})$

【0361】実施例8

実施例1において、シアントナー7を使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、初期は良好であったが、1万枚後は画像濃度が若干低下し、ベタの均一性も若干低下した。これは、外添剤が樹脂粒子のため、若干トナーの流動性が低下したためと推測される。

【0362】この実施例8での体積抵抗値の関係は、下記の通りであった。

【0363】 $B(6 \times 10^6 \Omega \text{ cm}) < C(3 \times 10^{10} \Omega \text{ cm}) < A(5 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}) < D_1(4 \times 10^{13} \Omega \text{ cm})$

【0364】比較例9

実施例1において、現像用磁性キャリアVIを使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、5000枚位からカブリが目立つようになってしまった。これは、現像用キャリアの抵抗が高いために、補給トナーの帯電の立ち上がりが不十分であったためと推測される。

【0365】この比較例9での体積抵抗値の関係は、下記の通りであった。

【0366】 $B(6 \times 10^6 \Omega \text{ cm}) < C(7 \times 10^8 \Omega \text{ cm}) < A(5 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}) < D_1(3 \times 10^{15} \Omega \text{ cm})$

【0367】実施例9

実施例1において、現像用磁性キャリアVIIを使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、7000枚位から若干トナー飛散が目立つようになってきたものの、実用上問題はなかった。これは、キャリアの粒径が大きいためにトナーの保磁能力が低下したためと推測される。

【0368】この実施例9での体積抵抗値の関係は、下記の通りであった。

【0369】 $B(6 \times 10^6 \Omega \text{ cm}) < C(7 \times 10^8 \Omega \text{ cm}) < A(5 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}) < D_1(7 \times 10^{13} \Omega \text{ cm})$

【0370】実施例10

実施例1において、現像用磁性キャリアVIIIを使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、3000枚位から若干、画像の手前と奥とで画像濃度の傾きが認められたものの、実用上問題なかった。これは、キャリアの粒径が小さいために現像剤搬送性が若干不安定になったためと推測される。

【0371】この実施例10での体積抵抗値の関係は、下記の通りであった。

【0372】 $B(6 \times 10^6 \Omega \text{ cm}) < C(7 \times 10^8 \Omega \text{ cm}) < A(5 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}) < D_1(1 \times 10^{13} \Omega \text{ cm})$

10

20

30

40

50

【0373】実施例 11

実施例 1 において、現像用磁性キャリア IX を使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、7000 枚位から若干画像濃度が低下したものの、実用上問題はなかった。これは、キャリアの磁気特性が高いために、現像剤の劣化が若干早まったためと推測される。

【0374】この実施例 11 での体積抵抗値の関係は、下記の通りであった。

【0375】 $B (6 \times 10^6 \Omega \text{ cm}) < C (7 \times 10^8 \Omega \text{ cm}) < A (5 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}) < D_1 (2 \times 10^{13} \Omega \text{ cm})$

【0376】実施例 12

実施例 1 において、現像用磁性キャリア X を使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、3000 枚位から若干、先端と後端で画像濃度の傾きが見られたものの、実用上問題はなかった。これは、キャリアの磁気特性が小さいために、現像剤のコート性が若干低下したためと推測される。

【0377】この実施例 11 での体積抵抗値の関係は、下記の通りであった。

【0378】 $B (6 \times 10^6 \Omega \text{ cm}) < C (7 \times 10^8 \Omega \text{ cm}) < A (5 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}) < D_1 (3 \times 10^{14} \Omega \text{ cm})$

【0379】実施例 13

実施例 1 において、磁気ブラシ帯電器の磁性粒子 a を磁性粒子 e に変更する以外は実施例 1 と同様にして画出しを行ったところ、5000 枚位から若干カブリが見られるようになったものの、実用上問題はなかった。これは、磁性粒子の粒径が大きいために、帯電性が低下し、カブリとり電位が小さくなったためと推測される。

【0380】この実施例 13 での体積抵抗値の関係は、下記の通りであった。

【0381】 $B (9 \times 10^6 \Omega \text{ cm}) < A (5 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}) < D_1 (4 \times 10^{13} \Omega \text{ cm}) < C (8 \times 10^{13} \Omega \text{ cm})$

【0382】実施例 14

実施例 1 において、磁気ブラシ帯電器の磁性粒子 a を磁性粒子 f に変更する以外は実施例 1 と同様にして画出しを行ったところ、3000 枚位から若干カブリが見られるようになったものの、実用上問題はなかった。これは、磁性粒子の粒径が小さいために、磁性粒子が現像領域まで移動し、潜像が乱されてしまったためと推測される。

【0383】この実施例 14 での体積抵抗値の関係は、下記の通りであった。

【0384】 $B (2 \times 10^6 \Omega \text{ cm}) < A (5 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}) < D_1 (4 \times 10^{13} \Omega \text{ cm}) < C (8 \times 10^{13} \Omega \text{ cm})$

【0385】実施例 15

実施例 1 において、シアントナー 8 を使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、3000 枚位から若干カブリが認められるものの、実用上問題はなかった。これは、トナー形状が不定形であるために、転写残トナーが多く、潜像が乱されたためと推測される。

【0386】この実施例 15 での体積抵抗値の関係は、下記の通りであった。

【0387】 $B (6 \times 10^6 \Omega \text{ cm}) < C (7 \times 10^8 \Omega \text{ cm}) < A (5 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}) < D_1 (4 \times 10^{13} \Omega \text{ cm})$

【0388】実施例 16

実施例 1 において、シアントナー 9 を使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、初期から、画像濃度が若干低下したものの、良好な結果が得られた。これは、外添剤の粒径が大きいために、現像性が低下したためと推測される。

【0389】この実施例 16 での体積抵抗値の関係は、下記の通りであった。

【0390】 $B (6 \times 10^6 \Omega \text{ cm}) < C (1 \times 10^{10} \Omega \text{ cm}) < A (5 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}) < D_1 (4 \times 10^{13} \Omega \text{ cm})$

【0391】実施例 17

実施例 1 において、シアントナー 10 を使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、初期は非常に良好であったが、8000 枚位から若干カブリが認められるようになったものの、実用上問題はなかった。これは外添剤粒径が小さいために、トナー表面への埋め込みが早まったためと推測される。

【0392】この実施例 17 での体積抵抗値の関係は、下記の通りであった。

【0393】 $B (6 \times 10^6 \Omega \text{ cm}) < C (4 \times 10^9 \Omega \text{ cm}) < A (5 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}) < D_1 (4 \times 10^{13} \Omega \text{ cm})$

【0394】上記の実施例 1～17 及び比較例 1～9 の評価結果を表 4 及び 5 に示す。

【0395】

【表 4】

	感光体No (抵抗)	帯電部材No (抵抗)	現象キャリアNo (抵抗)	トナーNo (外蔵抵抗)	画像細度 (初期/1万枚)	カブリ (初期/1万枚)	ベタ均一性 ¹¹ (初期/1万枚)	トナー飛散 ¹² (初期/1万枚)
実施例1	1 ($5 \times 10^{11} \Omega \text{cm}$)	a ($8 \times 10^8 \Omega \text{cm}$)	I ($4 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$)	1 ($7 \times 10^3 \Omega \text{cm}$)	1.4~1.5 1.4~1.5	0.2~0.7% 0.4~1.0%	1 1	1 1
比較例1	2 ($4 \times 10^7 \Omega \text{cm}$)	a	I	1	0.8~1.1 1.0~1.2	1.3~1.8% 1.8~2.3%	4 4	1 1
比較例2	3 ($5 \times 10^{14} \Omega \text{cm}$)	a	I	1	1.4~1.6 1.4~1.6	1.8~2.5% 2.3~3.1%	3 4	1 1
実施例2	1	b ($3 \times 10^3 \Omega \text{cm}$)	II ($9 \times 10^{11} \Omega \text{cm}$)	2 ($3 \times 10^3 \Omega \text{cm}$)	1.4~1.5 1.5~1.6	0.4~0.8% 0.6~1.5%	1 2	1 1
比較例3	1	a	III ($6 \times 10^4 \Omega \text{cm}$)	1	0.8~1.0 0.7~0.9	1.8~2.0% 2.1~3.0%	3 4	1 3
比較例4	1	c ($8 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$)	I	1	1.2~1.5 1.1~1.5	1.6~2.3% 1.9~3.0%	3 4	1 2
比較例5	1	d ($7 \times 10^4 \Omega \text{cm}$)	I	1	1.4~1.5 1.3~1.6	0.4~1.0% 1.7~2.4%	2 4	1 2
比較例6	1	a	I	3 ($4 \times 10^{11} \Omega \text{cm}$)	1.4~1.5 1.3~1.6	0.5~1.0% 1.5~2.3%	2 3	1 1
比較例7	1	a	I	4 ($4 \times 10^3 \Omega \text{cm}$)	0.7~0.9 0.7~1.1	1.2~1.8% 2.1~3.5%	3 4	1 3
実施例3	1	a	IV ($2 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$)	1	1.4~1.5 1.4~1.6	0.4~0.8% 0.7~1.2%	1 2	1 2
実施例4	1	a	V ($5 \times 10^{11} \Omega \text{cm}$)	1	1.4~1.5 1.4~1.6	0.2~0.8% 0.5~1.1%	1 2	1 2
実施例5	4 ($8 \times 10^8 \Omega \text{cm}$)	a	I	1	1.4~1.6 1.4~1.6	0.7~1.0% 1.0~1.5%	2 2	1 2
実施例6	1	e ($9 \times 10^3 \Omega \text{cm}$)	I	1	1.4~1.5 1.4~1.6	0.3~0.8% 1.0~1.3%	1 2	1 2
実施例7	1	a	I	5 ($7 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ と $2 \times 10^4 \Omega \text{cm}$)	1.4~1.5 1.4~1.5	0.2~0.8% 0.8~1.2%	1 2	1 1
比較例8	1	a	I	6 ($8 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$)	1.4~1.5 1.3~1.5	0.4~0.8% 1.4~2.0%	2 3	1 2
実施例8	1	a	I	7 ($3 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$)	1.4~1.5 1.3~1.4	0.4~0.7% 0.8~1.2%	2 2	1 3

【0396】

【表5】

	感光体No (抵抗)	帯電部材No (抵抗)	現像キャリアアNo (抵抗)	トナーNo (外蓋抵抗)	画像濃度 (初期/1万枚)	カブリ (初期/1万枚)	ベタ均一性 (初期/1万枚)	トナー飛散 (初期/1万枚)
比較例9	1	a	VI	1	1.4~1.5 1.1~1.5	0.4~0.8% 1.8~2.5%	2 4	2 4
実施例9	1	a	VI	1	1.4~1.5 1.3~1.5	0.3~0.7% 0.8~1.2%	1 2	1 3
実施例10	1	a	VII	1	1.4~1.5 1.3~1.5	0.2~0.8% 0.5~0.8%	1 2	1 2
実施例11	1	a	IX	1	1.4~1.5 1.2~1.4	0.3~0.7% 1.0~1.3%	1 3	1 2
実施例12	1	a	X	1	1.4~1.5 1.4~1.6	0.2~0.9% 0.6~0.9%	1 3	1 1
実施例13	1	e	I	1	1.4~1.5 1.4~1.5	0.2~0.8% 0.6~1.2%	1 2	1 1
実施例14	1	f	I	1	1.4~1.5 1.4~1.5	0.2~0.8% 1.0~1.3%	1 2	1 1
実施例15	1	a	I	8	1.3~1.4 1.2~1.4	0.4~0.8% 1.0~1.3%	2 2	1 2
実施例16	1	a	I	9	1.3~1.4 1.2~1.3	0.2~0.8% 0.5~1.0%	2 2	1 2
実施例17	1	a	I	10	1.4~1.5 1.4~1.5	0.2~0.4% 0.8~1.2%	1 2	1 2

* 1) ベタ均一性:

ランク1 CLC-SK紙で、5点の濃度差 0.05以下

ランク2 CLC-SK紙で、5点の濃度差 0.05超~0.1以下

ランク3 CLC-SK紙で、5点の濃度差 0.1超~0.15以下

ランク4 CLC-SK紙で、5点の濃度差 0.15超

* 2) トナー飛散: トナー飛散は、現像容器の上流側トナー飛散抑制部及び下流側トナー飛散抑制部の外表面のトナーによる汚れ、及び現像容器以外のトナーによる汚れを観察し下記評価基準に基づいて評価した。

ランク1 全く認められない。

ランク2 現像容器の上流側トナー飛散抑制部外表面に汚れが若干認められるが、下流側トナー飛散抑制部外表面には汚れが認められない。

ランク3 現像容器の上流側トナー飛散抑制部の外表面及び下流側トナー飛散抑制部の外表面には汚れが認められるが、現像容器以外には汚れが認められない。

【0397】

10

20

30

ランク4 現像容器以外まで汚れが認められる。

【0398】実施例18

実施例1において、図3に示す非連続の交番電界に代えて、図4に示す非連続の交番電界を有する現像バイアスを印加して現像することを除いては、実施例1と同様にして画出しを行ったところ、7000枚位からベタの均一性が若干低下したものの、良好な結果が得られた。

【0399】実施例19

実施例1において、図3に示す非連続の交番電界に代えて、2kHz、2kV_{pp}の矩形の連続の交番電界を有する現像バイアスを印加して現像することを除いては、実

50

実施例1と同様にして画出しを行ったところ、カブリが若干発生したものの、良好な結果が得られた。

【0400】実施例20

実施例1において、現像スリーブを $R_a = 5.5 \mu m$ 、 $S_m = 9.5 \mu m$ の表面形状を有するものに代えたことを除いては、実施例1と同様にして画出しを行ったところ、ハイライトの再現性が若干悪化したものの、良好な結果が得られた。これは、スリーブ表面が粗いために、スリーブからのトナーの現像性にムラが生じたためと推測される。

【0401】実施例21

実施例1において、現像スリーブを $R_a = 0.18 \mu m$ 、 $S_m = 8 \mu m$ の表面形状を有するものに代えたことを除いては、実施例1と同様にして画出しを行ったところ、画像濃度が若干低下したものの、良好な結果が得られた。これは、スリーブ表面の粗さが小さいため、現像剤の搬送能力が低下したためと推測される。

【0402】実施例22

実施例1において、CLC500（キャノン社製）を使用し、現像スリーブを $\phi 24.5 mm$ のものに変更し、感光体1を感光体5に変更し、定着ローラーをPFAチューブローラーに変更したことを除いては、実施例1と同様にして画出しを行ったところ、先端と後端の画像濃度差が若干生じたものの、良好な結果が得られた。これは、ドラム/スリーブ径比が大きくなり、現像領域での現像剤の滞り状態が不安定になったためと推測される。

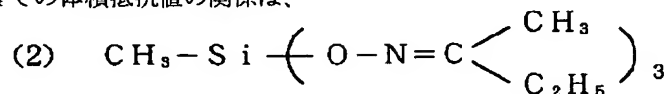
【0403】実施例23

実施例1において、使用したシアン二成分系現像剤と同様にして、イエロートナー1を用いて、イエロー二成分系現像剤、マゼンタトナー1を用いてマゼンタ二成分系現像剤、ブラックトナー1を用いてブラック二成分系現像剤それぞれを得た。上記4色の二成分系現像剤を図6に示す構成の画像形成装置を入れ、クリーニングユニットを使用せず、図5に示す磁気ブラシ帯電器である一次帯電器ユニットを使用し2万枚の画出しを行ったところ、良好なフルカラー画像が得られた。

【0404】実施例24

図7に示す非磁性一成分系現像方式の現像装置を用いて、現像剤担持体の表面層に、体積抵抗値が $3 \times 10^{12} \Omega cm$ となるように、メチルメタクリレート樹脂粒子を分散させたシリコン樹脂層を設けた弾性ウレタンゴムスリーブを使用し、ブレードとして、ポリアミド樹脂をコートしたシリコンゴムを使用して、実施例1と同様にしてシアントナー1を用いて3000枚の画出しを行ったところ、良好な結果が得られた。

【0405】この実施例24での体積抵抗値の関係は、



【0415】

下記の通りであった。

【0406】 $B (6 \times 10^6 \Omega cm) < C (7 \times 10^8 \Omega cm) < A (5 \times 10^{11} \Omega cm) < D_2 (3 \times 10^{12} \Omega cm)$

【0407】[キャリア芯材の製造例A] MgO 7部、 CaO 3部、 Fe_2O_3 90部をそれぞれ微粒化した後、水を添加混合し、造粒した後、 $1100^\circ C$ にて焼成し、粒度調整し、50%粒径が $35.3 \mu m$ のフェライトからなるキャリア芯材（飽和磁化 $44 Am^2/kg$ ）Aを得た。

【0408】[キャリア芯材の製造例B] NiO 15部、 ZnO 15部、 Fe_2O_3 70部を使用する以外は、製造例1と同様にして50%粒径が $35.8 \mu m$ のフェライトキャリア芯材（飽和磁化 $55 Am^2/kg$ ）Bを得た。

【0409】[キャリア芯材の製造例C] 水媒体中に、フェノール/ホルムアルデヒドモノマー（50/50）を混合分散した後、モノマー重量に対してチタンカップリング剤で表面処理した $0.4 \mu m$ のマグネタイト粒子60部、 $1.2 \mu m$ のヘマタイト粒子40部を均一に分散させ、モノマーを混合し、磁性粒子内包球状磁性樹脂キャリア芯材であるキャリア芯材（飽和磁化 $38 Am^2/kg$ ）Cを得た。

【0410】[キャリア芯材の製造例D] 製造例3において、マグネタイト粒子40部、ヘマタイト粒子60部を使用する以外は同様にしてキャリア芯材（飽和磁化 $28 Am^2/kg$ ）Dを得た。

【0411】[キャリア芯材の製造例E] 製造例4において、ヘマタイト粒子を使用しない以外は同様にしてキャリア芯材（飽和磁化 $59 Am^2/kg$ ）Eを得た。

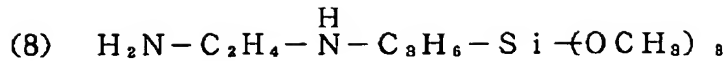
【0412】[キャリアの製造例A] トルエン20部、ブタノール20部、水20部、氷40部を四つ口フラスコに取り、攪拌しながら CH_3SiCl_3 15モルと $(CH_3)_2SiCl_2$ 10モルとの混合物40部を加え、さらに30分間攪拌した後、 $60^\circ C$ で1時間縮合反応を行った。その後シロキサンを水で十分に洗浄し、トルエン-メチルエチルケトン-ブタノール混合溶媒に溶解して固形分10%のシリコンワニス进行调整した。

【0413】このシリコンワニスにシロキサン固形分100部に対して2.0部のイオン交換水及び2.0部の下記硬化剤（2）及び3.0部の下記アミノシランカップリング剤（8）を同時添加し、キャリア被覆溶液Aを作製した。

【0414】

【化9】

50 【化10】



【0416】この被覆溶液Aを塗布機（岡田精工社製：スピラコート）により、キャリア芯材A100部に樹脂コート量が1.0部となるように塗布し、コートキャリアAを得た。このキャリアは50%粒径が35.5 μm であり、体積抵抗値が $6 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ であり、インピーダンスは $4 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ であった。

【0417】【キャリアの製造例B】キャリア芯材Bを使用する以外は製造例Aと同様にして、コートキャリアBを得た。

【0418】【キャリアの製造例C～E】製造例1において、キャリア芯材C～Eを使用する以外は同様にして、それぞれコートキャリアC～Eを得た。

【0419】【キャリアの製造例F】スチレン/2エチルヘキシルアクリレート/メチルメタクリレート（50/20/30）共重合体50部及びフッ化ビニリデン/4フッ化エチレン（50/50）共重合体50部を混合して、トルエン/メチルエチルケトン混合溶媒に溶解して、調整した被覆溶液を塗布する以外は、製造例1と同様にしてコートキャリアFを得た。

【0420】上記の得られたコートキャリアA～Fの物性を表6に示す。

【0421】

【表6】

	体積抵抗値 (Ωcm)	インピーダンス (Ωcm)	50%粒径 (μm)	磁気特性	
				飽和磁化 (Am^2/kg)	保磁力 (mT)
コート キャリアA	2×10^{13}	4×10^8	35.5	44	10
コート キャリアB	5×10^8	3×10^7	35.9	55	3
コート キャリアC	8×10^{13}	7×10^8	34.8	38	10
コート キャリアD	2×10^{14}	8×10^8	35.2	28	5
コート キャリアE	2×10^{15}	2×10^{11}	34.3	59	12
コート キャリアF	7×10^{13}	6×10^8	35.4	44	10

【0422】【感光体製造例A】感光体Aは負帯電用の有機光導電物質を用いた感光体であり、 $\phi 30 \text{mm}$ のアルミニウム製のシリンダー上に機能層を5層設けた。

【0423】上記機能層の第1層は導電層であり、アルミニウムシリンダーの欠陥などをならすため、またレーザー露光の反射によるモアレの発生を防止するために設けられた厚さ約20 μm の導電性粒子分散樹脂層である。

【0424】第2層は正電荷注入防止層（下引き層）であり、アルミニウム基体から注入された正電荷が感光体表面に帯電された負電荷を打ち消すのを防止する役割を果し、6-66-610-12-ナイロンとメトキシメチル化ナイロンによって $1 \times 10^6 \Omega \text{cm}$ 程度に抵抗調整された厚さ約1 μm の中抵抗層である。

【0425】第3層は電荷発生層であり、ジスアゾ系の顔料を樹脂に分散した厚さ約0.3 μm の層であり、レーザー露光を受けることによって正負の電荷対が発生する。

【0426】第4層は電荷輸送層であり、ポリカーボネート樹脂にヒドラゾンを分散したものであり、p形半導体である。従って、感光体表面に帯電された負電荷はこの層を移動することができず、電荷発生層で発生した正電荷のみを感光体表面に輸送することができる。

【0427】第5層は電荷注入層であり、光硬化性のア

クリル樹脂にシランカップリング剤で処理した SnO_2 超微粒子、さらに帯電部材と感光体との接触時間を増加させて、均一な帯電を行うために粒径約0.25 μm の四フッ化エチレン樹脂粒子を分散したものである。具体的には、酸素欠損型の低抵抗化した粒径約0.03 μm の SnO_2 粒子を樹脂に対して140重量%、さらに四フッ化エチレン樹脂粒子を30重量%、分散剤を1.2重量%分散したものである。

【0428】これによって感光体表面層の体積抵抗値は、電荷輸送層単体の場合には $5 \times 10^{15} \Omega \text{cm}$ だったのに比べ、 $5 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ にまで低下した。

【0429】【感光体製造例B】感光体製造例Aの第5層を、酸素欠損型の低抵抗化した粒径約0.03 μm の SnO_2 粒子を光硬化性のアクリル樹脂に対して300重量%分散したものを加えたこと以外は、感光体製造例1と同様に感光体Bを作製した。

【0430】これによって感光体Bの表面層の体積抵抗値は $4 \times 10^7 \Omega \text{cm}$ にまで低下した。

【0431】【感光体製造例C】感光体製造例1の第5層に、 SnO_2 粒子を添加しないで表面層の体積抵抗値が $5 \times 10^{15} \Omega \text{cm}$ の感光体Cを得た。

【0432】【シアントナーの製造例A】イオン交換水710gに、0.1M- Na_3PO_4 水溶液450gを投入し、60℃に加温した後、TK式ホモミキサー（特殊

機化工業社製)を用いて、12000rpmにて攪拌した。これに1.0M-CaCl₂水溶液68gを徐々に

(モノマー)	スチレン	165g
	n-ブチルアクリレート	35g
(着色剤)	C. I. ピグメントブルー15:3	15g
(荷電制御剤)	サリチル酸金属化合物	3g
(極性レジン)	飽和ポリエステル樹脂	10g
(離型剤)	エステルワックス (融点70℃)	50g

【0434】上記処方を用いて、TK式ホモミキサー(特殊機化工業社製)を用いて、12000rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)10gを溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0435】前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、60℃、N₂雰囲気下において、TK式ホモミキサーにて10000rpmで10分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、1時間かけて80℃に昇温し、10時間反応させた。重合反応終了後、減圧下で残存モノマーを留去し、冷却後、塩酸を加えりん酸カルシウムを溶解させた

[シアントナーの製造例B]

プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸を

縮合して得られたポリエステル樹脂	100部
フタロシアニン顔料	4部
ジ-tert-ブチルサリチル酸のアルミニウム化合物	4部
低分子量ポリプロピレン	4部

【0438】上記原料をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行い、二軸押出し式混練機により熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1~2mm程度に粗粉砕し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉砕した。さらに得られた微粉碎物を分級して、重量平均粒径が5.8μmの青色の粉体(シアントナー粒子)を得た。得られたシアントナー粒子の形状係数は、SF-1が143であり、SF-2が156であった。

【0439】上記シアントナー粒子100部と、水媒体中でn-C₄H₉-Si-(OCH₃)₃を親水性アナターゼ型酸化チタン微粉末100部に対して20部で処理した重量平均粒径0.05μm、疎水化度55%、体積抵抗値7×10⁹Ωcm及び光透過率70%を有するアナターゼ型酸化チタン微粉末B1.5部とをヘンシェ

添加し、Ca₃(PO₄)₂を含む水系媒体を得た。

【0433】

後、ろ過、水洗、乾燥をして、重量平均粒径5.5μmのシャープな青色懸濁粒子(シアントナー粒子)を得た。このシアントナー粒子の形状係数は、SF-1が106であり、SF-2が112であった。

【0436】得られたシアントナー粒子10部に対してイソブチルトリメトキシシランで処理したBET法による比表面積が、100m²/gであるアナターゼ型疎水性酸化チタン微粉末A(重量平均粒径0.05μm、疎水化度62%、体積抵抗値9×10⁹Ωcm)を2.0部外添し、重量平均粒径5.5μmのシアントナーAを得た。

【0437】

ルミキサーで混合し、重量平均粒径5.8μmのシアントナーBを得た。

【0440】[イエロートナー、マゼンタトナー及びブラックトナーの製造例C~E]シアントナーの製造例Aにおいて、着色剤として用いたC. I. ピグメントブルー15:3に代えて、C. I. ピグメントイエロー17、ジメチルキナクリドン顔料、カーボンブラックをそれぞれ使用する以外は同様にして、イエロートナーC、マゼンタトナーD、ブラックトナーEを得た。

【0441】上記の得られた各トナーの構成及び物性を表7に示す。

【0442】

【表7】

	重量平均 粒径 (μm)	トナー粒子 形状係数		外添剤			
		SF-1	SF-2	外添剤名	体積抵抗値 (Ωcm)	重量平均 粒径 (μm)	疎水 化度 (%)
シアン トナー-A	5.5	106	112	アナターゼ型疎水性 酸化チタン微粉末A	9×10^9	0.05	62
シアン トナー-B	5.8	143	156	アナターゼ型疎水性 酸化チタン微粉末B	7×10^9	0.05	55
イエロー トナー-C	5.5	107	113	アナターゼ型疎水性 酸化チタン微粉末A	9×10^9	0.05	62
マゼンタ トナー-D	5.5	108	113	アナターゼ型疎水性 酸化チタン微粉末A	9×10^9	0.05	62
ブラック トナー-E	5.5	108	116	アナターゼ型疎水性 酸化チタン微粉末A	9×10^9	0.05	62

【0443】実施例25

前述のシアントナー-AとコートキャリアAとをトナー濃度7重量%で混合してシアン二成分系現像剤Aを作製した。

【0444】次に、複写機GP55（キヤノン社製）の現像容器を図8に示す如く変更し、一次帯電器を図5に示す如く、50%粒径 $28\mu\text{m}$ 、重量平均粒径 $28.5\mu\text{m}$ 、体積抵抗値 $7 \times 10^6\Omega\text{cm}$ を有する銅-亜鉛-鉄フェライトを磁性粒子として使用した磁気ブラシ帯電器に変更し、感光体を前述の感光体Aに変更し、交番電界を図3に示す非連続の交番電界に変更して、一次帯電電位を600V、現像コントラストを250V、カブリとり電位コントラストを150Vに設定し、クリーニングユニットを使用せずにシアン二成分系現像剤Aをシアントナー-Aを補給しながら用い、 $23^\circ\text{C}/65\%$ 下で画出しを行い、さらに、画像面積比率10%のオリジナル原稿を用いて1万枚の連続複写を行った結果を表8に示した。

【0445】表8より、上述の二成分系現像剤は、画質も良好で連続複写による画像変化も小さく、トナー飛散も問題なく非常に良好であることがわかった。

【0446】この実施例25での体積抵抗値の関係は、下記の通りであった。

【0447】 $B(7 \times 10^6\Omega\text{cm}) < C(9 \times 10^9\Omega\text{cm}) < A(5 \times 10^{12}\Omega\text{cm}) < D_1(2 \times 10^{13}\Omega\text{cm})$

【0448】比較例10

実施例25において、コートキャリアBを使用する以外は、実施例25と同様にして現像を行った結果を表8に示す。

【0449】本比較例では、現像剤のキャリアとして従来好適に使用されている組成のキャリアの体積抵抗値が小さいために、感光体上の潜像電位が現像時に乱されてしまったことがわかる。

【0450】この比較例10での体積抵抗値の関係は、下記の通りであった。

【0451】 $B(7 \times 10^6\Omega\text{cm}) < D_1(5 \times 10^8$

$\Omega\text{cm}) < C(9 \times 10^9\Omega\text{cm}) < A(5 \times 10^{12}\Omega\text{cm})$

【0452】比較例11

実施例25において、感光体Bを使用する以外は、実施例25と同様にして現像を行った結果を表8に示す。

【0453】本比較例では、感光体の表面層の体積抵抗値が小さいために、潜像電位が拡散してしまい、カブリ悪化、ベタ画像の乱れが発生してしまったことがわかる。

【0454】この比較例11での体積抵抗値の関係は、下記の通りであった。

【0455】 $B(7 \times 10^6\Omega\text{cm}) < A(4 \times 10^{17}\Omega\text{cm}) < C(9 \times 10^9\Omega\text{cm}) < D_1(2 \times 10^{13}\Omega\text{cm})$

【0456】比較例12

実施例25において、感光体Cを使用する以外は、実施例25と同様にして現像を行った結果を表8に示す。

【0457】本比較例では、感光体表面の体積抵抗値が大きいために、残像電位のコントロール、帯電電位のコントロールが難しくなり、結果として画像品位の低下を生じたと推測される。

【0458】この比較例12での体積抵抗値の関係は、下記の通りであった。

【0459】 $B(7 \times 10^6\Omega\text{cm}) < C(9 \times 10^9\Omega\text{cm}) < D_1(2 \times 10^{13}\Omega\text{cm}) < A(5 \times 10^{15}\Omega\text{cm})$

【0460】実施例26

実施例25において、コートキャリアCを使用する以外は、実施例25と同様にして現像を行った結果を表8に示す。

【0461】本実施例においても、実施例25と同等以上の良好な結果が得られた。

【0462】この実施例26での体積抵抗値の関係は、下記の通りであった。

【0463】 $B(7 \times 10^6\Omega\text{cm}) < C(9 \times 10^9\Omega\text{cm}) < A(5 \times 10^{12}\Omega\text{cm}) < D_1(8 \times 10^{13}\Omega\text{cm})$

【0464】実施例27

実施例25において、コートキャリアDを使用する以外は、実施例25と同様にして現像を行った結果を表8に示す。

【0465】本実施例においては、ベタ均一性が若干低下したものの、良好な結果が得られたことがわかる。ベタ均一性の低下は、キャリアのインピーダンスが高くなったためと推測される。

【0466】この実施例27での体積抵抗値の関係は、下記の通りであった。

【0467】 $B(7 \times 10^6 \Omega \text{ cm}) < C(9 \times 10^9 \Omega \text{ cm}) < A(5 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}) < D_1(7 \times 10^{14} \Omega \text{ cm})$

【0468】比較例13

実施例25において、キャリアEを使用する以外は、実施例25と同様にして現像を行った結果を表8に示す。

【0469】本比較例では、現像剤のキャリアの体積抵抗値が高すぎるため、画像濃度が低く満足な結果が得られなかった。

【0470】この比較例13での体積抵抗値の関係は、下記の通りであった。

【0471】 $B(7 \times 10^6 \Omega \text{ cm}) < C(9 \times 10^9 \Omega \text{ cm}) < A(5 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}) < D_1(2 \times 10^{15} \Omega \text{ cm})$

【0472】実施例28

実施例25において、図9に示す現像容器を使用し、スリーブとドラムとを図9の矢印で示す通り、表面同士が同方向に回転させる以外は同様にして現像を行った結果を表8に示す。

【0473】本実施例では、スリーブ回転方向を変えたことで、画像濃度、ベタ均一性共に若干低下したものの良好な結果が得られた。

【0474】実施例29

実施例25において、図3に示す非連続の交番電界に代

えて、図4に示す非連続の交番電界を使用する以外は、実施例25と同様にして現像を行った結果を表8に示す。

【0475】本実施例では、交番電界の周期を変えたために、カブリが若干低下したものの、良好な結果が得られた。

【0476】実施例30

実施例25において、トナーBを使用する以外は、実施例25と同様にして現像を行った結果を表8に示す。

10 【0477】本実施例では、トナーの製造方法を変えた結果、ベタ均一性が若干低下したものの良好な結果が得られた。

【0478】この実施例30での体積抵抗値の関係は、下記の通りであった。

【0479】 $B(7 \times 10^6 \Omega \text{ cm}) < C(7 \times 10^9 \Omega \text{ cm}) < A(5 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}) < D_1(2 \times 10^{13} \Omega \text{ cm})$

【0480】実施例31

実施例25において、コートキャリアFを使用する以外は、実施例25と同様にして現像を行った結果を表8に示す。

【0481】本実施例では、キャリアの被覆材を変えた結果、カブリ、トナー飛散が若干低下したものの良好な結果が得られた。

【0482】この実施例31での体積抵抗値の関係は、下記の通りであった。

【0483】 $B(7 \times 10^6 \Omega \text{ cm}) < C(9 \times 10^9 \Omega \text{ cm}) < A(5 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}) < D_1(7 \times 10^{13} \Omega \text{ cm})$

30 【0484】上記の実施例25～31及び比較例10～13の評価結果を表8に示す。

【0485】

【表8】

	キャリアNa	トナーNa	現像器	感光体Na	交番電界	画像濃度	カブリ	*1 ベタ均一性	*2 トナー飛散
実施例25	A	A	図8	A	図3	1.4~1.5	0.4~1.0%	1	1
比較例10	B	A	図8	A	図3	0.9~1.2	1.6~3.5%	2	2
比較例11	A	A	図8	B	図3	1.1~1.3	1.5~2.3%	3	1
比較例12	A	A	図8	C	図3	1.0~1.4	0.9~2.8%	3	1
実施例26	C	A	図8	A	図3	1.4~1.5	0.4~0.8%	1	1
実施例27	D	A	図8	A	図3	1.3~1.4	0.4~1.0%	2	1
比較例13	E	A	図8	A	図3	1.0~1.2	0.6~1.5%	3	2
実施例28	A	A	図9	A	図3	1.2~1.3	0.4~0.7%	2	1
実施例29	A	A	図8	A	図4	1.4~1.5	0.7~1.2%	1	1
実施例30	A	B	図8	A	図3	1.4~1.5	0.7~1.2%	2	1
実施例31	F	A	図8	A	図3	1.4~1.6	0.7~1.3%	1	2

【0486】実施例32

実施例26において、使用したシアン二成分系現像剤と同様にして、イエロートナーCを用いてイエロー二成分系現像剤、マゼンタトナーDを用いてマゼンタ二成分系現像剤、ブラックトナーEを用いてブラック二成分系現像剤をそれぞれ得た。上記4色の二成分系現像剤を図6に示す構成の画像形成装置を入れ、20000枚の画出しを行ったところ、良好な結果が得られた。

【0487】

【発明の効果】本発明によれば、帯電部材、潜像担持体の表面層、現像用磁性キャリア又は現像剤担持体、さらにトナーの外添剤の各々の体積固有抵抗を規定することにより、帯電時の潜像担持体への注入帯電性の向上および現像時の現像領域における静電潜像の乱れ等が発生しない、高画質および高耐久性の画像形成方法が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の画像形成方法に用いられる画像形成装置の概略図を示す。

【図2】体積抵抗値及びインピーダンスの測定に用いる装置の概略図を示す。

【図3】実施例1で用いた交番電界を示す図である。

【図4】実施例18で用いた交番電界を示す図である。

【図5】磁気ブラシ帯電器の概略図を示す。

【図6】本発明の画像形成方法に用いられる画像形成装置のさらに他の例を示す図である。

【図7】非磁性一成分現像を行う場合の現像装置の概略図である。

【図8】本発明の画像形成方法を実施しうる画像形成装置の一例の概略図である。

【図9】本発明の画像形成方法を実施しうる画像形成装

20 置の別の例の概略図である。

【図10】体積抵抗値の測定に用いる装置の概略図を示す。

【符号の説明】

1, 101 潜像担持体（感光ドラム）

11, 111 現像スリーブ（現像剤担持体）

12, 112 マグネットローラ

18, 118 補給用トナー

19, 119 現像剤

19a トナー

30 19b キャリア

21 搬送スリーブ

22 磁性粒子

31, 32 電極

33 サンプル

34 電流計

35 電圧計

36 電源

37 絶縁物

38 ガイドリング

40 60a 転写バイアス印加手段（接地していても良い）

61a 感光体ドラム

62a 一次帯電器

63a 現像器

64a 転写ブレード

65a トナーホッパー

66a 補給ローラ

67a 露光装置

68 転写材担持体

69 分離帯電器

50 70 定着器

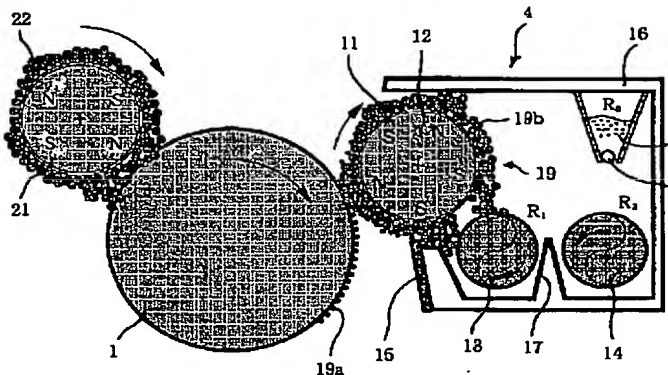
75

76

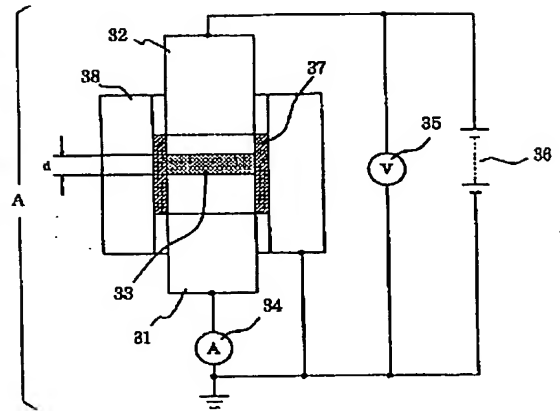
- 71 定着ローラ
- 72 加圧ローラ
- 73 ウェブ
- 75, 76 加熱手段
- 78 温度検知手段
- 79 転写ベルトクリーニング装置
- 80 駆動ローラ
- 81 ベルト従動ローラ
- 82 ベルト除電器
- 83 レジストローラ
- 84 給紙ローラ

- 90 感光ドラム
- 91 基体
- 92 感光層
- 93 電荷注入層
- 94 磁気ブラシ帯電器
- 95 マグネツトロール
- 96 非磁性スリーブ
- 97 導電磁性粒子
- 130 現像バイアス印加手段
- 10 131, 132 トナー飛散抑制部材

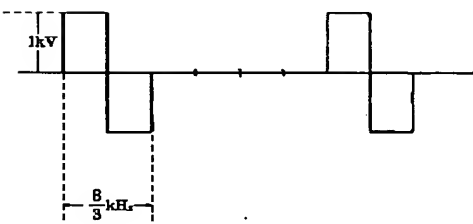
【図1】



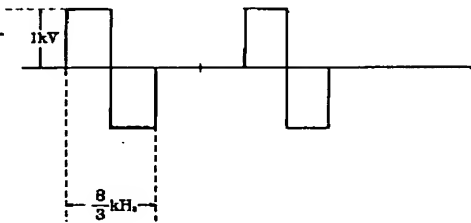
【図2】



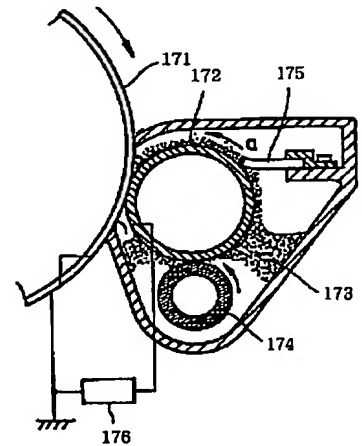
【図3】



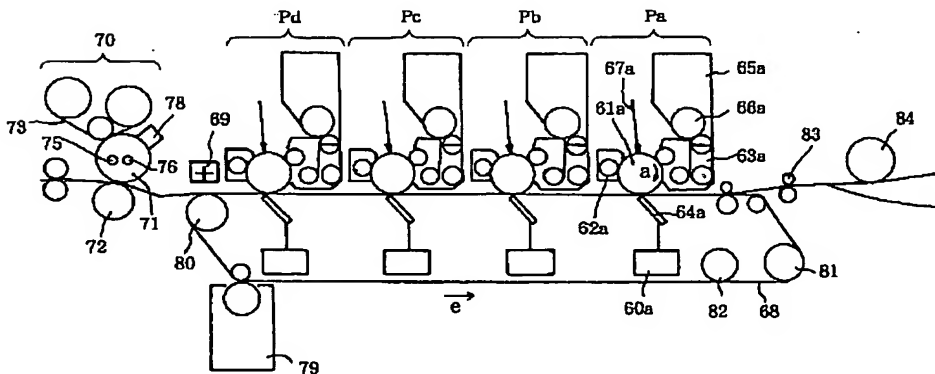
【図4】



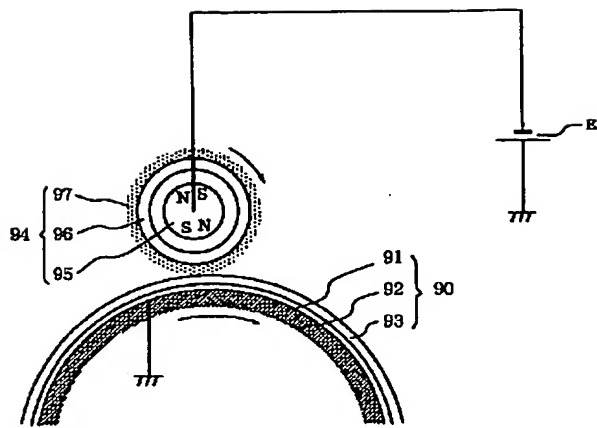
【図7】



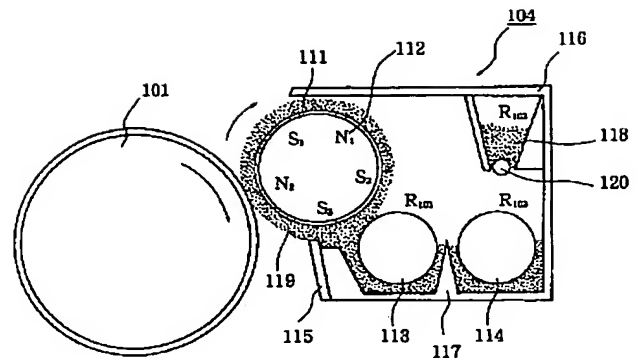
【図6】



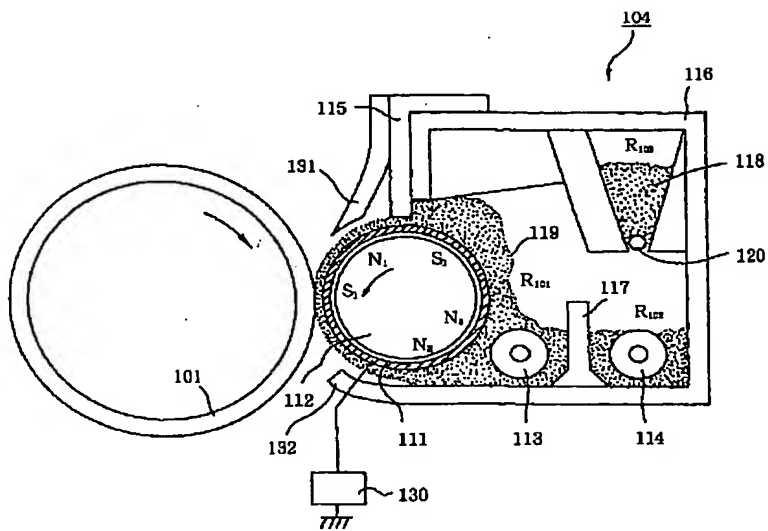
【図5】



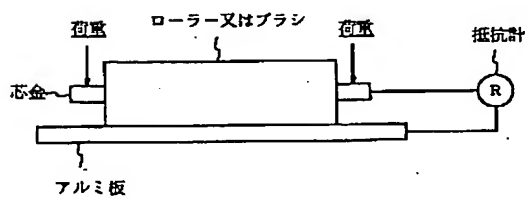
【図8】



【図9】



【図10】



【手続補正書】

【提出日】平成9年12月19日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】本発明に用いられるトナーの外添剤が有する微粒子の体積抵抗値は、 $10^7 \sim 10^{11} \Omega \text{cm}$ 、好ましくは $10^9 \sim 10^{10}$ 未満 Ωcm であることが良い。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】トナーの外添剤が有する微粒子の体積抵抗値が $10^7 \Omega \text{cm}$ 未満の場合には、特に高温下へトナーを放置した際の帯電の低下が大きく、トナー飛散が生じやすくなる。トナーの外添剤が有する微粒子の体積抵抗値が $10^{11} \Omega \text{cm}$ を超える場合には、特に低温下においてトナーがチャージアップしやすくなり、画像濃度低下が生じやすくなる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正内容】

【0054】加熱減量は、0.5重量%であることが好ましく、更に好ましくは、0.2重量%以下である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0075

【補正方法】変更

【補正内容】

【0075】これらの添加剤は、シリコーン樹脂或いはそれ自身との反応により接着剤に加え強靱性も付与するものである。しかしながら、特開平2-33159号公報に示されているものは、確かに、被覆樹脂としての耐性は向上したものの、キャリアコア表面に薄層で被覆層を形成しようとした場合必ずしもキャリアコアと被覆樹脂との接着性は満足のいくものではなく、さらなる改良が望まれている。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

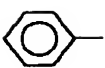
【補正対象項目名】0087

【補正方法】変更

【補正内容】

【0087】

【化4】

- (5)  $\text{N}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$
- (6) $\text{H}_5\text{C}_2-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$
- (7) $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$
- (8) $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$
- (9) $\text{H}_9\text{C}_4-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$
- (10) $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_6-\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}}-(\text{OCH}_3)_2$
- (11) $(\text{CH}_3)_2-\text{N}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$
- (12) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{N}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$
- (13) $(\text{C}_4\text{H}_9)_2-\text{N}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$
- (14) $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

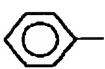
【補正対象項目名】0089

【補正方法】変更

【補正内容】

【0089】

【化5】

- (5)  $\text{N}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$
- (6) $\text{H}_5\text{C}_2-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$
- (8) $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$
- (9) $\text{H}_9\text{C}_4-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$
- (10) $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_6-\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}}-(\text{OCH}_3)_2$

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0234

【補正方法】変更

【補正内容】

【0234】さらに、潜像担持体が円筒形状である場

合、この円筒形状の潜像担持体の直径 (d_1) と現像用磁性キャリアを磁気拘束している円筒形状の現像剤担持体との直径 (d_2) との比 (d_1/d_2) が、好ましくは 1.0~3.0、より好ましくは 1.0~2.2、さらに好ましくは 1.0~2.0 であることが、潜像担持体の表面に対する現像用磁性キャリアによる磁気ブラシの

当接面積が減少することから、現像時に印加する現像バイアスによる電荷の注入現象が生じ難く、静電潜像の乱れを抑制でき、かつ装置全体のコンパクト化の点で、より好ましい。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0381

【補正方法】変更

【補正内容】

【0381】 $B(9 \times 10^6 \Omega \text{ cm}) < C(7 \times 10^8 \Omega \text{ cm}) < A(5 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}) < D_1(4 \times 10^{13} \Omega \text{ cm})$

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0384

【補正方法】変更

【補正内容】

【0384】 $B(2 \times 10^6 \Omega \text{ cm}) < C(7 \times 10^8 \Omega \text{ cm}) < A(5 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}) < D_1(4 \times 10^{13} \Omega \text{ cm})$

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0436

【補正方法】変更

【補正内容】

【0436】得られたシアントナー粒子100部に対してイソブチルトリメトキシシランで処理したBET法による比表面積が、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ であるアナターゼ型疎水性酸化チタン微粉末A（重量平均粒径 $0.05 \mu\text{m}$ 、疎水化度62%、体積抵抗値 $9 \times 10^9 \Omega \text{ cm}$ ）を2.0部外添し、重量平均粒径 $5.5 \mu\text{m}$ のシアントナーAを得た。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

G03G 9/113

15/02

15/08

識別記号

101

507

FI

G03G 9/08

9/10

371

374

384

321

352

354

362

(72) 発明者 吉▲崎▼ 和巳

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.